Über

Apokamphersäure, Apocamphansäure, Camphenilanaldehyd und Camphenilansäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität zu Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Jagelki

aus Cöln a. Rhein.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0048

Einleitung.

Zu einem der interessantesten Gebiete in der organischen Chemie ist die Körperklasse der Terpene zu zählen.

Unter ihnen fasst man die ringförmigen Verbindungen von der empirischen Formel $C_{10}H_{16}$ mit dem Namen „eigentliche Terpene“ in eine Gruppe zusammen. Dieselben finden sich vielfach als ätherische Öle in Pflanzen vor, teils frei, teils in Verbindung mit Sauerstoff als Kampherarten. Seit dem Jahre 1785[1]) befasste man sich mit dem Studium eines sauerstoffhaltigen Terpenabkömmlinges, dem gewöhnlichen Kampher $C_{10}H_{16}O$, und der ihm entsprechenden Säure, der Kamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$. Diese Körper wurden in späterer Zeit vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen. Wenn man bedenkt, dass für den Kampher und die Kamphersäure bis jetzt über 25 verschiedene Konstitutionsformeln[2]) aufgestellt worden sind, so erkennt man leicht, einerseits, in welchem Masse diese Körper durch ihr interessantes Verhalten die Aufmerksamkeit der chemischen Forscher auf sich zu ziehen vermochten, andererseits aber auch, welchen Schwie-

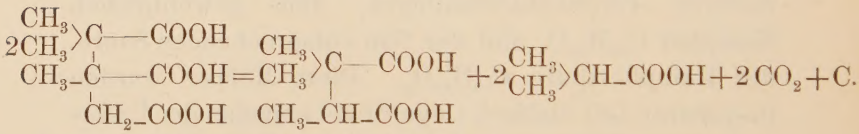
---

1) Kosegarten, Dissert. Göttingen, 1785. Kopp, Geschichte der Chem. [IV], 357.

2) Ladenburg, Handwörterb. d. Chem. [II], 451; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 929. O. Aschan, Strukt. und stereochem. Studien in der Kamphergruppe, Helsingfors, 1895.

rigkeiten man bei der Erforschung der Konstitution begegnete. Sind im Laufe der Zeit viele der Formeln als unhaltbar und unwahrscheinlich verworfen und widerlegt worden, so genügt ein Blick in die laufende Litteratur zur Erkenntnis, dass betreffs der Konstitution des Kamphers und der Kamphersäure eine allgemeine Übereinstimmung und Anerkennung einer Konstitutionsformel noch nicht vorhanden ist.

In ein helleres Stadium trat die wissenschaftliche Streitfrage durch die Untersuchungen Bredts[1]) im Jahre 1893 über die Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$, einem Oxydationsprodukte des Kamphers $C_{10}H_{16}O$, bezw. der Kamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$. Bredt gewann durch Destillation dieser Säure, von ihm als Trimethyltricarballylsäure erkannt, neben Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohle in reichlicher Menge Trimethylbernsteinsäure $C_7H_{12}O_4$:



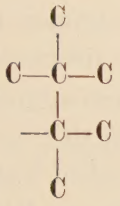
Camphoronsäure Trimethylbernsteinsäure.

W. Königs[2]) erhielt durch Oxydation der Kamphersäure mittelst Chromsäure ebenfalls Trimethylbernsteinsäure, jedoch nur in geringer Menge. Bredt zog daher den berechtigten Schluss, dass in der Camphoronsäure, der Kamphersäure und dem Kampher die Kohlenstoffatomgruppierung der Trimethylbernsteinsäure

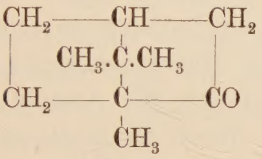
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2337. Chem. Zeit. 17, S. 1385.

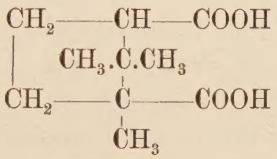
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2337.



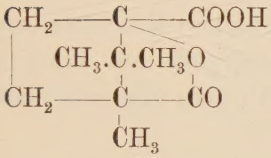
vorhanden sei, und stellte für diese Körper folgende Formeln auf:



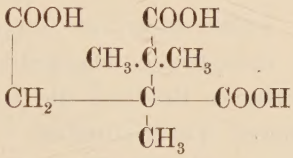
Kampher



Kamphersäure



Camphansäure



Camphoronsäure.

Bredt fand seine früheren Versuche noch bestätigt, indem es ihm in letzter Zeit gelang, durch Schmelzen von Camphoransäure[1]) (*a*-Oxycamphoronsäure) mit Kalihydrat in nahezu quantitativer Menge Trimethylbernsteinsäure neben Oxalsäure zu erhalten[2]).

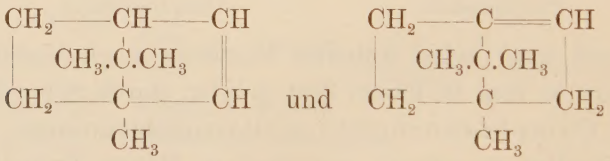
Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen ungesättigten Bindungen teilt man die „eigentlichen Terpene“ in zwei Abteilungen ein; in die erstere mit einer Äthylenbindung gehören die Kohlenwasserstoffe Pinen, Camphen und Fenchen. Von diesen sind Pinen und Camphen eng miteinander verwandt. Durch ein-

1) Arntz, Dissertation Bonn 1895.
2) Laut gütiger Privatmitteilung.

fache, chemische Operationen kann ersteres leicht in die zweite Verbindung übergeführt werden:

Die Chlorwasserstoffverbindung des Pinen[1]) (künstlicher Kampher), $C_{10}H_{16}.HCl$, geht durch Salzsäureabspaltung leicht in Camphen über, wie auch das Dihydrocamphen $C_{10}H_{18}$ bei der Reduktion des Pinen-Jodwasserstoffs[2]) $C_{10}H_{16}.HJ$ mit Leichtigkeit erhalten wurde. Bredt und v. Rosenberg[3]) gewannen durch Reduktion von Pinenmonochlorhydrat sowie von Bornylchlorid mittelst Natrium und Alkohol Dihydrocamphen. A. v. Bayer sprach deshalb früher[4]) die Ansicht aus, dass Pinen und Camphen nur durch die Stellung der doppelten Bindung unterschieden sein könnten.

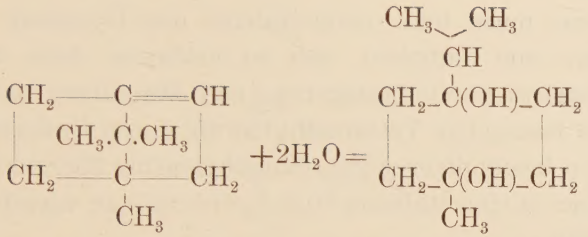
Leitet man von der Bredtschen Kampherformel den entsprechenden Kohlenwasserstoff mit einer ungesättigten Bindung ab, so erhält man folgende beiden isomeren Verbindungen:



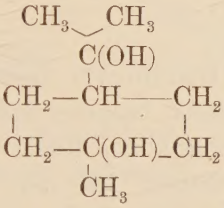
Bredt[5]) nimmt für das Camphen die erstere Formel an, während er früher die zweite dem Pinen zuschrieb, mit der Begründung, dass Pinen bei Aufnahme von Wasser in Terpin übergehe:

---

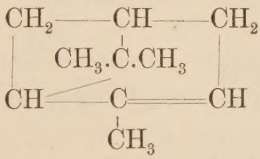
1) Wallach, Ann. Chem. 239, 4.
2) Bayer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 826.
3) Laut gütiger Privatmitteilung.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1542.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 3056.



Durch neuere Untersuchungen wurde jedoch festgestellt[1]), dass im Terpin nicht beide Hydroxylgruppen im Kern lagern, wie damals Wallach[2]) und v. Bayer[3]) übereinstimmend annahmen, sondern dass eine derselben in der Seitenkette ihre Stellung hat, nach folgender Formel:



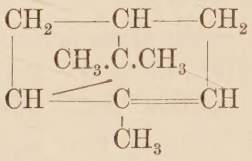
Eine modificierte Bredtsche Pinenformel hat in neuerer Zeit Wagner[4]) aufgestellt aus verschiedenen theoretischen und praktischen Gründen:



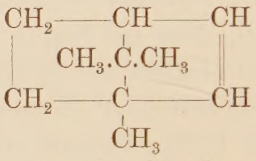
Seine Ansichten wurden durch die Untersuchungen v. Bayers[5]) und Wallachs[6]) gestützt. Nach dieser

1) G. Wagner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1652.
2) Ann. Chem. 275, 150; 277, 110.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2558; 27, 436.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 286.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 3.
6) Ann. chem. 291, 362.

Formel muss man notgedrungen den Übergang vom Pinen zum Camphen sich so erklären, dass durch Halogenwasserstoffanlagerung und Abspaltung der weniger beständige Tetramethylenring durch Umlagerung in den beständigeren Penthamethylenring übergeht, die Atome in eine stabilere Gleichgewichtslage verschoben werden:

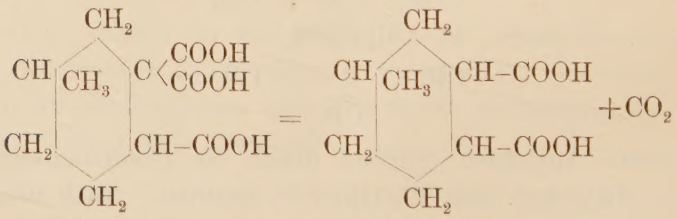


Pinen (Wagner)



Camphen (Bredt).

Marsh und Gardner[1]) haben die Oxydation des Camphens mittelst Salpetersäure ausgeführt und eine dreibasische Säure, von ihnen Camphoylsäure genannt, erhalten, welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung eine zweibasische Säure resp. deren Anhydrid lieferte. Diese letztere nannten sie Camphopyrsäure und nahmen für die Konstitution dieser Körper folgende Formeln an:



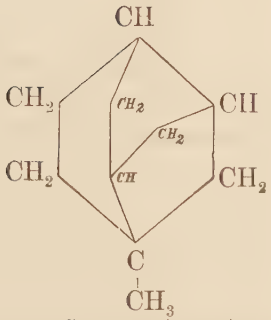
Camphoylsäure

Camphopyrsäure

indem sie sich das Camphen in folgender Weise konstituiert vorstellten:

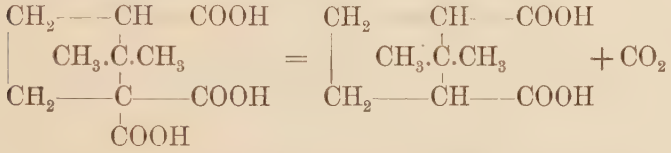
---

1) Journ. chem. Soc. 1891, [I] 648; 1896, [I] 74.

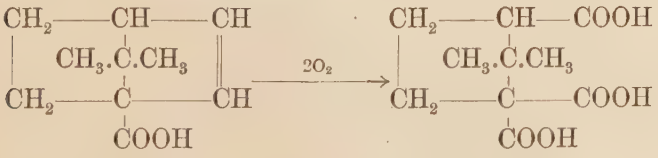


Camphen (Marsh).

Nach der B r e d t schen Camphenformel mussten diesen Säuren folgende Formeln zukommen:



Zur Bestätigung dieser Vorstellung versuchte man, die dreibasische Säure auf einem anderen Wege darzustellen. E t a r d [1]) hatte seinen Angaben gemäss durch Oxydation von Camphen mittelst Chromylchlorid eine einbasische Säure erhalten, von ihm Camphensäure benannt, mit der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$. Er erklärte sich die Bildung dieser Säure nach der allgemeinen Regel [2]), indem die Methylgruppe durch Chromylchlorid in die Carboxylgruppe umgewandelt würde. Es war nun anzunehmen, dass durch weitere Oxydation dieser einbasischen Säure die dreibasische entstehen würde:



Camphensäure.

1) Compt. rend. 116, 434—36.

2) Ann. de chim. et de Phys. [V] 22, 218.

Wie aber im zweiten Teile dieser Arbeit klar gelegt wird, nahmen die Versuche E t a r d s einen anderen Verlauf, indem Produkte mit einer anderen empirischen Zusammensetzung erhalten wurden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit zerfällt in folgende Abteilungen:

I. Darstellung von Camphen aus Pinen.

II. Oxydation mittelst Salpetersäure

a) von Camphen, aus Borneol dargestellt.

b) von Camphen, aus Pinen dargestellt.

A. Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Produkt.

1. Die dreibasische Carboxyl-Apokamphersäure $C_{10}H_{14}O_6$.
2. Anhydrid der Apokamphersäure $C_9H_{12}O_3$.
3. Apokamphersäure $C_9H_{14}O_4$.
   a) Aethylester.
   b) Chlorid.
   c) Monobromiertes Chlorid.
4. Apocamphansäure.
5. Dibromierungsversuch.

B. Mit Wasserdampf flüchtiges Produkt: Camphenilon $C_9H_{14}O$.

a) Einwirkung von Hydroxylamin.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin.

III. Oxydation von Camphen mittelst Chromylchlorid.

A. Camphenilanaldehyd $C_{10}H_{16}O$.

a) Einwirkung von Natriumbisulfit.

b) „ „ Hydroxylamin.

c) „ „ Phenylhydrazin.

d) „ „ Semicarbazid.

B. Camphenilansäure $C_{10}H_{16}O_2$.

a) Kalksalz.

b) Silbersalz.

c) Methylester.

d) Chlorid.
e) Bromiertes Chlorid.
f) Bromierte Säure.

C. Isocamphenilansäure $C_{10}H_{16}O_2$.

a) Kalksalz.
b) Silbersalz.

D. Camphenilolsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

a) Natriumsalz.
b) Silbersalz.

Anhang: Addition von Brom und Chlor an Camphen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Camphen aus Pinen (Terecamphen).

Camphen kann aus Pinen auf verschiedene Weise erhalten werden[1]).

Berthelot[2]) stellte zuerst das Camphen dar, und zwar durch Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit stearinsaurem Natrium. Armstrong und Tilden[3]) gewannen dasselbe bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pinen. Bouchardat und Lafont[4]) erhielten Camphen durch Erhitzen von französischem Terpentinöl mit Benzoësäure auf 150°. Reychler[5]) stellte dasselbe dar durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit Phenolkalium. Nach Forster und Tilden[6]) entstand Camphen beim Erwärmen von Pinenpikrat mit Pyridin oder beim Erhitzen des Kalisalzes. Die Darstellung geschah nach der von Wallach[7]) angegebenen Methode.

Französ. rekt. Terpentinöl (von Schimmel u. Co. in Leipzig) wurde zur Prüfung auf seine Reinheit unter vermindertem Drucke mehreremale destilliert und die bei 56° (14 mm) konstant übergehende Fraktion zur Verarbeitung genommen. 200 g desselben brachte man in einen Destillierkolben, kühlte mit einer Kälte-

1) J. W. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 146.
2) Compt. rend. 47, 266; 50, 496.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1753.
4) Compt. rend. 113, 551.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 696.
6) Ann. chem. 239, 6.
7) Journ. chem. Soc. 1893, [I], 1388.

mischung stark ab und leitete einen sorgfältig getrockneten Strom von Bromwasserstoff, aus Brom, amorphen Phosphor und Wasser entwickelt, hinein. Nach vierstündigem Einleiten unter oftmaligem Umschütteln bildete der Inhalt eine grauweisse krystallinische Masse. Das Einleiten wurde trotzdem so lange fortgesetzt, bis in reichlicher Menge unabsorbierter Bromwasserstoff aus dem seitlich befindlichen Chlorcalciumrohre entwich. Die krystallinische Masse wurde in der Kälte schnell abgesaugt und unter vermindertem Drucke destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf von unverändertem Pinen ging das Pinenhydrobromid bei 93° (16 mm) als eine klare, helle, durchsichtige, bald zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit über. Als Rückstand blieb eine kleine Menge eines dunkelbraunen Öles zurück. Die Krystalle wurden aus heissem Alkohol verschiedene Male umkrystallisiert und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 90°. Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu quantitativ.

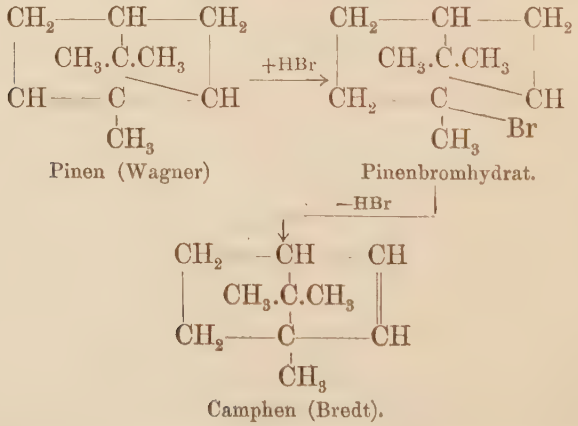
Das Pinenbromhydrat $C_{10}H_{16}$·HBr stellt eine glänzende, weisse, zusammenhängende Krystallmasse dar, beim Aufbewahren an die Glaswandung ansublimierend. Es ist ausser in Wasser in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt es sich.

Zur Darstellung von Camphen aus diesem Pinenhydrobromid wurden 100 g desselben mit wasserfreiem Natriumacetat und 200 ccm Eisessig in einem geräumigen Kolben 16 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Alsbald schied sich Bromnatrium ab. Darauf wurde das Produkt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei Camphen als eine feste, krystallinische Masse überging. Es wurde nur der zuerst übergehende Anteil aufgefangen, da das später und schwerer

übergehende Produkt durch Beimischung von unzersetztem Pinenhydrobromid sich als bromhaltig erwies. Das Camphen wurde abfiltriert, abgepresst, aus heissem Alkohol umkrystallisiert und darauf über Natrium destilliert. Sdep. 56° (15 mm), Schmp. 51°. Die Ausbeute betrug 70 pCt.

Es stellt eine blendend weisse, krystallinische Masse dar, teils nach Kampher, teils nach Terpentinöl riechend. Beim Aufbewahren sublimiert es an die Glaswandung an. Ausser in Wasser löst es sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, muss nach der Wagnerschen Pinenformel[1]) der Übergang vom Pinen zum Camphen so erklärt werden, dass man eine Umwandlung des weniger beständigen Tetramethylenringes in den beständigeren Pentamethylenring annimmt, für welche Erklärung auch die grössere Reaktionsfähigkeit des Pinens spricht. Diese Vorstellung kommt in folgenden Formeln zum Ausdruck:



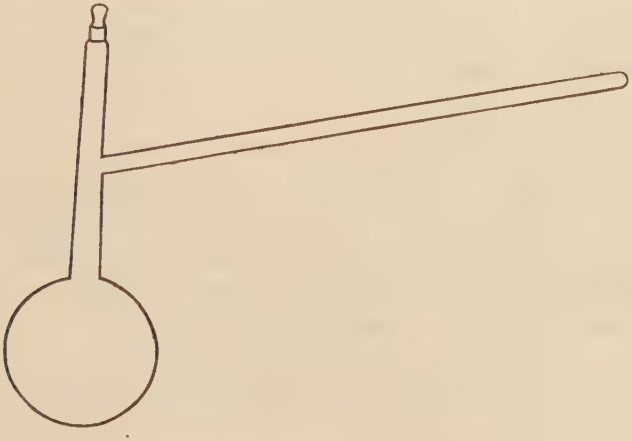
Wie ich später sah, vertritt A. Reychler[2]) die-

1) Ber. d. deutch. chem. Ges. 29, 886.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1845.

selbe Auffassung; doch harrt diese Vorstellung noch der Aufklärung.

II. Oxydation des Camphens mittelst Salpetersäure[1]).

a) Camphen, welches von Schimmel und Co. in Leipzig bezogen und aus Isoborneol[2]) dargestellt worden war, wurde zur Prüfung auf seine Reinheit unter vermindertem Drucke destilliert. Bei 56° (16 mm) ging dasselbe konstant über. 100 g wurden in einem Kolben mit einem Gemische von 665 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) und 1335 g Wasser 4—5 Tage lang, Tag und Nacht hindurch, auf dem Wasserbade erhitzt. Zu dieser Operation wurde ein sogenannter Schwickerath'scher Rückflusskolben benutzt, ein grosser Rundkolben mit langem Halse, eingeschliffenem Glasstopfen und einer ungefähr 80 cm langen, unterhalb des Halses angeblasenen, zur Rückflusskühlung dienenden Glasröhre.



1) J. chem. Soc. 1891, [I], 648; 1896, [I], 74.
2) J. pract. Chem. N. F. 49, 8.

(Dieser Kolben zeigt auch die Bequemlichkeit, dass derselbe bei einer folgenden Destillation mit Wasserdampf nur schief gestellt zu werden braucht.) Wegen der Flüchtigkeit des Camphens wurde über die Seitenröhre noch ein Kühler geschoben. Beim Erhitzen nahm das Camphen zuerst eine grüne, dann gelbe Farbe an; allmählich verschwand es von der Oberfläche, und bei Beendigung der Oxydation bemerkte man unten auf dem Boden des Kolbens dicke, gelbe Öltropfen. Alsdann wurde die Flüssigkeit einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

A. Mit Wasserdampf **nicht flüchtiges** Produkt:

1. Die dreibasische Carboxyl-Apokamphersäure.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde bis auf ungefähr 500 ccm eingedampft und unter oftmaligem Zusatze von wenig Wasser das Eindampfen so lange wiederholt, bis die Hauptmenge der Salpetersäure sich verflüchtigt hatte. Man hütete sich, zu weit einzuengen, da sonst Entwicklung von Gasblasen eintrat, die durch Reaktion als Kohlensäure erkannt wurden. Die Lösung wurde an einem kühlen Orte zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Sanda, Kiliani und Bazlew[1]) halten es für vorteilhaft, die eingedampfte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen und einmal mit Chloroform auszuschütteln, wodurch harzige Nebenprodukte entfernt und eine grössere Ausbeute an Krystallen erzielt würde. Jedoch haben sowohl Marsh und Gardner[2]) wie auch die eben genannten Forscher die Oxydationsflüssigkeit nicht einer Destillation mit Wasser-

1) Arch. Pharm. 232, 338.
2) J. chem. Soc. 1891 (I), 648; 1896, (I), 74.

dampf unterworfen, wodurch, wie später auseinandergesetzt wird, eine Reihe öliger und schleimiger Substanzen übergeht, die eine Krystallisation unbedingt erschweren müssen.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser abgespült und verschiedene Male aus heissem Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmolz bei 196—200°. Die Schmelzpunktbestimmung war keine scharfe, da unterhalb des Schmelzpunktes schon Zersetzung eintrat.

Aus 100 g Camphen wurden 7 g Säure erhalten, doch war noch ein Teil in der Mutterlauge gelöst.

Marsh und Gardner[1]) nannten diese Säure Camphoylsäure (camphoic acid) und gaben ihr die empirische Formel $C_{10}H_{14}O_6$; Sanda bezeichnete sie als Camphensäure[2]).

Diese dreibasische Säure, die fortan Carboxyl-Apokamphersäure (S. 20) genannt werden soll, bildet weisse, klare Krystalle, welche in heissem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, in Ligroin und kaltem Wasser schwerer löslich sind. Sie besitzt einen sauren Geschmack. Es leiten sich von ihr drei Reihen von Salzen ab, welche ausser dem Kupfer und Bleisalz auch meist in Wasser löslich sind.

Zur Feststellung der Basicität wurden 0,2004 g Säure zu 100 ccm alkoholhaltigem Wasser aufgelöst. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit alkoholischer $^1/_{10}$-n-Natronlauge bei 19° titriert:

---

1) J. chem. Soc. 1891 (I), 648; 1896, (I) 74.

2) Arch. Pharm. 232, 338.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6+3NaOH$:	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-NaOH:	Indikator:
2,6 ccm	2,5 ccm	Phenolphtalein.
2,6 „	2,55 „	„
2,6 „	2,55 „	„
Bei 0° titriert:		
2,6 ccm	2,5 „	„
Bei 50° titriert:		
2,6 ccm	2,5 „	„

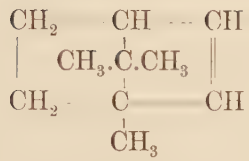
Eine 10 procentige alkoholische Lösung wies bei einer Temperatur von 19° und 1 dm Rohrlänge keine Drehung des Lichtes auf.

Auf 300° erhitzt, entwich reichlich CO_2 unter Verbreitung eines charakteristischen Geruches. Es entstand das Anhydrid einer zweibasischen Säure, die durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften als eine Homologe der Kamphersäure erkannt[1]) wurde (S. 24), weshalb man ihr den Namen Apokamphersäure beilegte. Infolgedessen bezeichnete man diese dreibasische Säure als eine Carboxyl-Apokamphersäure.

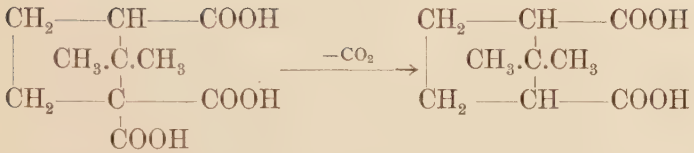
Die Bildung dieser dreibasischen Säure geht nach der von Bredt aufgestellten Camphenformel in der Weise vor sich, dass zunächst die am tertiären Kohlenstoffatom vereinzelt stehende Methylgruppe in Carboxyl übergeführt und dann die durch doppelte Bindung vereinigten Kohlenstoffatome durch Sauerstoffaufnahme gelöst und ebenfalls in Carboxyle verwandelt werden.

---

1) Chem. Zeit. 1896, Nr. 84, 843.



Camphen.



Carboxyl-Apokamphersäure. [-2-Dimethyl-pentamethylen-1,3-tricarbonsäure].

Apokamphersäure.

b) Die Oxydation des Camphens aus Pinen wurde in derselben Weise ausgeführt. Man beobachtete denselben Verlauf und erhielt dieselben Produkte. Die gewonnene dreibasische Säure schmolz bei 197—200°. Beim Erhitzen entwich ebenfalls Kohlensäureanhydrid unter Bildung der zweibasischen Säure.

Die Titration gab befriedigende Resultate. 0,3265 g Substanz wurden zu 100 ccm absoluten Alkohols aufgelöst, und je 10 ccm mit alkoholischer $^1/_{10}$-n-Natronlauge titriert:

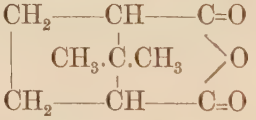
Berechnet für	Verbraucht	
$C_{10}H_{14}O_6+3NaOH$:	$^1/_{10}$-n-NaOH:	Indikator:
3 ccm	3 ccm	Phenolphtalein
3 „	3 „	„
3 „	3 „	„

Die 10 procentige alkoholische Lösung (19° und 1 dm Rohrlänge) wies keine Drehung des Lichtes auf. Aus 50 g Camphen wurden 3,7 g Säure erhalten.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden dreibasischen Säuren stimmten somit überein. Es ist diese Thatsache ein Beweis für die chemische Identität der beiden aus verschiedenen Ausgangsprodukten gewonnenen Camphene.

Da in der Mutterlauge noch dreibasische Carboxyl-Apokamphersäure vermutet wurde, unterwarf man dieselbe einer weiteren Verarbeitung. Mit Wasser verdünnt wurde dieselbe mit Sodalösung neutralisiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit kohlensaurem Baryt in der Kälte geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung neutralisierte man heiss mit heisser Ätzbarytlösung, durch die anwesende, in der Hitze ein unlösliches Baryumsalz bildende organische Säuren entfernt wurden. Das erkaltete Filtrat wurde schwach angesäuert und 10—12 Mal mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein mit Krystallen durchsetzter Syrup. Es wurde darauf verzichtet, die dreibasische Säure zu isolieren, sondern das Produkt der direkten Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen.

2. Anhydrid der Apokamphersäure $C_9H_{12}O_3$.



[2-Dimethyl-pentamethylen-1,3-dicarbonsäureanhydrid.]

Bei 60° (14 mm) trat eine starke Gasentwicklung ein, bei 150° ging eine kleine Menge eines braunen, öligen Körpers über. Von 160—198° destillierte eine gelbe, krystallinische Substanz über, welche aus einem Gemisch von Säure und Anhydrid bestand. Zur Trennung dieser Körper wurde die Substanz in einer Mischung von Chloroform und Äther gelöst, mit Sodalösung kräftig umgeschüttelt und die chloroformhaltige Ätherlösung abgehebert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms und Äthers blieb eine feste Masse zurück. Unter vermindertem Drucke destilliert zeigte

sie ein grosses Sublimationsvermögen. Aus Alkohol krystallisierte das Anhydrid in Gestalt langer, blendend weisser Nadeln, vom Schmelzpunkt 178°. In direkt reinem Zustande wurde das Anhydrid neben einer geringen Menge Säure durch Erhitzen der reinen dreibasischen Säure erhalten.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwerer löslich in Chloroform. Beim längeren Kochen mit Wasser geht es in die Säure über, mit Alkalien in die Salze.

Das Anhydrid zeigt in physikalischer wie in chemischer Hinsicht enge Beziehungen zum Kampher-säureanhydrid[1]).

Nur eine Abweichung weist das Anhydrid auf, indem der Schmelzpunkt des Apokamphersäureanhydrides niedriger, der des Kamphersäureanhydrides höher liegt wie der der entsprechenden Säure:

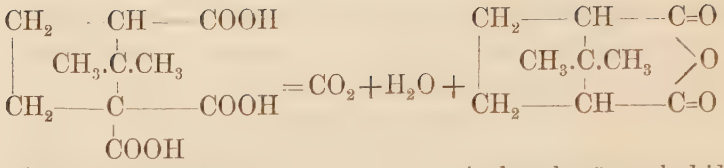
Schmelzpunkt der	Apokamphersäure	Kamphersäure
Anhydrid	178°	217°
Säure	206°	185°

Die alkoholische Lösung (1:10) war bei 19° (1 dm Rohrlänge) inaktiv.

Aus 100 g Camphen wurden 11 g Anhydrid erhalten.

Die Bildung aus der dreibasischen Säure geht in der Weise vor sich, dass unter Kohlensäureabspaltung zunächst die zweibasische Säure entsteht, resp. die Modifikation, bei der eine Anhydridbildung durch Stellung der Carboxylgruppen möglich ist, und dass bei Destillation dieser Säure durch Wasserabspaltung das Anhydrid gebildet wird:

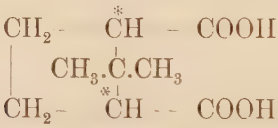
1) Ann. d. chim. et de phys. [V] **14**, 86.



Carboxyl-Apokamphersäure — Apokamphersäureanhydrid

Die zur Tennung des Anhydrides und der Säure restierende Sodalösung (S. 22) wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und verschiedene Male mit einem Gemische von Chloroform und Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers und Chloroforms erhielt man eine weisse, krystallinische Substanz, welche aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt bei 160° zeigte. Von dieser Säure, cis-trans-Modifikation der Apokamphersäure, wird später nach Besprechung der cis-Modifikation noch die Rede sein.

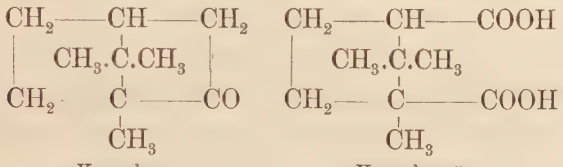
3) Apokamphersäure $C_9H_{14}O_4$.



[2-Dimethyl-pentamethylen-1,3-dicarbonsäure].

Diese Säure wurde eingehend untersucht in Bezug auf ihre Verwandtschaft zur Kamphersäure. Um den theoretischen und experimentellen Beweisen schon vorzugreifen, soll hier erwähnt werden, dass sie vollständig gleiche oder der Homologie entsprechend abweichende physikalische und chemische Eigenschaften zeigte wie die Kamphersäure. Um diese engen Beziehungen und die Homologie zum Ausdruck zu bringen, wurde sie als eine niedere Homologe der Kamphersäure „Apokamphersäure“ benannt.

Nachdem Bredt[1]) für den Kampher und die Kamphersäure folgende Formeln aufgestellt hatte:



Kampher Kamphersäure,

denen zufolge die Kamphersäure als eine 1-Methyl--2-dimethyl-pentamethylen-1,3-dicarbonsäure aufzufassen ist, sind vielfach Versuche[2]) zur synthetischen Darstellung dieser Säure angestellt worden. Nach vergeblichen Bemühungen suchten Meyenberg[3]) wie auch Auwers[4]), unabhängig von einander, die nächst niedere homologe Säure, die jetzige Apokamphersäure, durch Synthese aufzubauen, doch wurden diese Versuche nicht weiter durchgeführt und blieben im Versuchsstadium.

Die Säure wurde von mir dargestellt sowohl durch Destillation der dreibasischen Säure (S. 18) und Isolierung derselben aus dem Gemisch von Anhydrid und Säure (cis-trans-Modifikation) wie auch aus dem Anhydrid durch Kochen mit Wasser oder Alkalilösung (cis-Modifikation). 20 g Anhydrid wurden mit einer Lösung von 40 g krystallisierter Soda und 100 g Wasser 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete, filtrierte Lösung säuerte man mit Salzsäure an und filtrierte die ausgeschiedene Säure ab. Nach Ausäthern des Filtrates und Verdunsten des Äthers wurde noch eine kleine Menge Säure erhalten.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 3047.
2) Chem. Zeit. 84, 843.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 785.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1130.

Die Ausbeute war quantitativ und ergab 22 g Säure. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser lieferte die Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1580 g Substanz ergaben über Kupferoxyd verbrannt 0,1051 g H_2O und 0,3337 g CO_2.

II. 0,1395 g Substanz lieferten ebenso verbrannt 0,0937 g H_2O und 0,2942 g CO_2.

III. 0,2833 g Substanz lieferten 0,1906 g H_2O und 0,6023 g CO_2.

Berechnet für	Gefunden		
$C_9H_{14}O_4$:	I	II	III
C=58,06	57,60	57,51	57,98
H= 7,52	7,39	7,46	7,48
O=34,41	—	—	—
99,99			

Zur Feststellung der Basicität wurden 0,3075 g Säure zu 100 ccm destillierten Wassers aufgelöst und je 10 ccm mit alkoholischer $^1/_{10}$-n-Natronlauge bei 19° titriert:

Berechnet für $C_9H_{14}O_4+2NaOH$:	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-NaOH	Indikator
3,3 ccm	3,4 ccm	Phenolphtalein
3,3 „	3,3 „	„
3,3 „	3,3 „	„
Bei 50° titriert:		
3,3 ccm	3,3 „	„

Die Säure ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in kaltem Wasser, Äther und Ligroin. Ihre Salze sind, ausgenommen das Kupfer- und Bleisalz, in Wasser löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie wenig flüchtig. Beim Erhitzen entsteht das Anhydrid. Der Schmelzpunkt liegt bei 206°.

Aus einer verdünnten, alkoholischen Lösung wurden gut ausgebildete, grosse, monokline Krystalle erhalten, die Herr Privatdocent Dr. A. Fock in Berlin, dem ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, zu messen die Güte hatte. Über die Resultate der Messung erhielt ich folgende Angaben:

Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältnis: $a : b : c = 1{,}9650 : 1 : 1{,}2637$.

$\beta = 72^0 8'$.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty P\infty$,

$m = \{100\}\ \infty P\infty$,

$C = \{001\}\ \infty P\infty$ und

$r = \{101\}\ \infty P\infty$.

Die glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach a {100} und bis 3 mm lang bezw. breit und $1^1/_2$ mm dick. Von den Endflächen herrscht c (001) vor, während r {101} mehr zurücktritt oder auch ganz fehlt.

Winkel:	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 56^0 6'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 72^0 8'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 48^0 7'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 81^0 53'$	$81^0 41'$
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$= 71^0 48'$	$71^0 39'$.

Spaltbarkeit vollkommen nach r {(101}.

Ebene der optischen Axe senkrecht zur Symmetrieebene. Feste Mittellinie in der Symmetrieebene und gegen die Normale zu a {100} scheinbar 50^0 im stumpfen Winkel β geneigt.

$2E =$ circa 48^0.

Dispersion $\varrho > v$.

Horizontale Dispersion schwach.“

Herr Privatdocent Dr. A. Fock war ferner so liebenswürdig, die gefundenen Resultate mit den krystallographischen Angaben der Kamphersäure [1]) zu vergleichen:

„Der Name Apokamphersäure lässt sich mit Rücksicht auf die Messungsresultate vom krystallographischen Standpunkte aus rechtfertigen.

Die Säure zeigt nämlich eine nahe Beziehung zu der von Zepharowich gemessenen Kamphersäure [2]). Letztere ist gleichfalls monoklin mit den Konstanten:

$$a : b : c = 0{,}6527 : 1 : 0{,}5475. \beta = 69^{0}6'.$$

System und Axenschiefe stimmen also überein. Vertauscht man bei der Apokamphersäure die Axen a und c (was hier gestattet) und wählt ferner das primäre Prisma zum sekundären, so resultiert das Axenverhältnis:

$$0{,}6319 : 1 : 1{,}9650.$$

Es bleibt also nur eine Verschiedenheit hinsichtlich der Axe c übrig, und diese steht nach den allgemeinen Erfahrungen in Hinsicht auf die Differenz von CH_3 zu erwarten.“

Somit sprechen diese krystallographischen Bestimmungen sehr zu Gunsten der Annahme der Homologie beider Säuren.

Ausserdem hatte Herr Professor Dr. Stohmann, dem ich an dieser Stelle ebenfalls meinen besten Dank ausspreche, die grosse Freundlichkeit, den Wärmewert der Apokamphersäure zu bestimmen. Die Angaben lauteten:

„Der Wärmewert der Apokamphersäure ist, im Mittel von zwei sehr gut stimmenden Verbrennungen

---

1) Zeitschrift f. Kryst. 1, 220.

2) Jahresber. der Chem. 1877, 640.

1086,4 Cal. Da der Wert der Kamphersäure[1])
1244,3 Cal. beträgt, so ist die Differenz

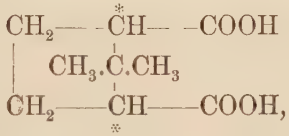
157,9 Cal.

Gewöhnlich ist für die Homologie der Wert von 156,6 Cal. anzunehmen; doch ist die Abweichung so gering, dass sie nicht in Betracht kommt."

Diese thermochemische Bestimmung bildet ebenfalls einen Belag für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformel der Apokamphersäure. Weiterhin wird dieselbe gestützt durch die polarimetrische Bestimmung.

Nach der angenommenen Formel musste die Säure inaktiv sein, sie musste sich verhalten wie die inaktive Weinsäure.

Sie besitzt 2 asymmetrische Kohlenstoffatome:

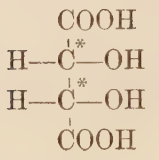


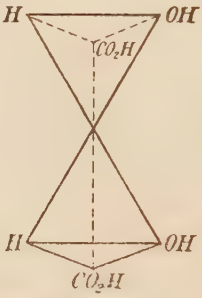
Doch sind dieselben mit gleichen Gruppen verbunden. Die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — zeigen die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome verbundenen Gruppen; es entsteht infolge dessen durch intramolekularen Ausgleich eine inaktive Verbindung. Nämlich wie das polarisierte Licht infolge der von dem oberen asymmetrischen Kohlenstoffatome ausgehenden Wirkung angenommen rechts gedreht wird, in dem Masse übt das zweite asymmetrische

1) Journ. f. pract. Chem. [II] 45, 489.

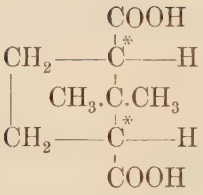
Kohlenstoffatom eine gleichgrosse, aber entgegengesetzte Wirkung aus; die Wirkungen heben sich gegenseitig auf, und die Säure ist inaktiv.

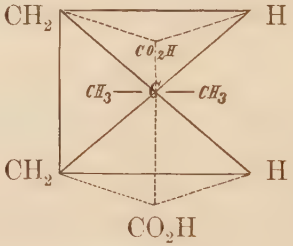
Diese Anschauung kommt durch folgende Formeln zum Ausdruck:





Inactive Weinsäure.



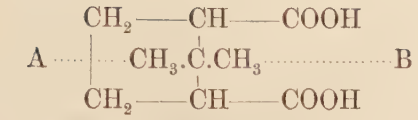


Inactive Apokamphersäure.

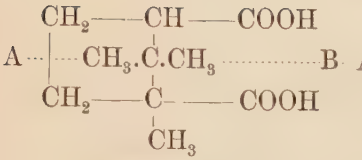
Die 10 procentige alkoholische Lösung wies bei einer Temperatur von 19° (1 dm Rohrlänge) keine Drehung des Lichtes auf.

Vergleicht man die Formeln der Kamphersäure und der höheren, kettenhomologen Homokamphersäure [1]) mit der der Apokamphersäure, so lässt sich die Apokamphersäure in zwei gleiche Hälften teilen, während die beiden anderen Säuren infolge ihres unsymmetrischen Baues zwei ungleiche Hälften ergeben [2]).

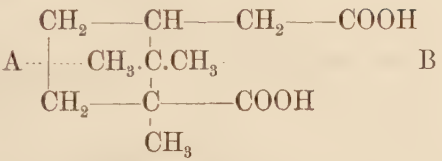
1) Haller, Compt. rend. 109, 68, 112; 110, 410.
2) Chemik. Zeitung 1896, 84, 843.



Apokamphersäure.



Kamphersäure



Homokamphersäure.

In der That lenken Kamphersäure und ihre Ester [1]) wie auch die Ester der Homokamphersäure [2]) die Ebene des polarisirten Lichtes ab.

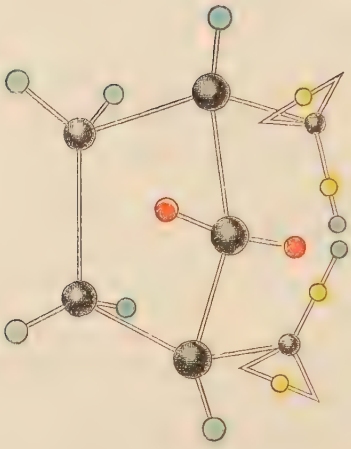
Wie schon vorher erwähnt (S. 24), entsteht bei der Destillation der dreibasischen Carboxylapokamphersäure: Apokamphersäureanhydrid und Apokamphersäure. Diese Säure schmilzt jedoch niedriger wie die aus Anhydrid durch Kochen mit Wasser dargestellte Säure. Sie stellt nach Marsh und Gardner[3]) die cis-trans-Modifikation dar, welche infolge der entfernten Lage der beiden Carboxylgruppen voneinander kein Anhydrid zu bilden vermag, eine Vorstellung, die nach dem Kekuléschen Modell durch umstehende Formeln zum Ausdrucke kommt.

(Ersetzt man die unterste, blaue Kugel durch eine rote, so hat man die entsprechenden Modifikationen der Kamphersäure vor Augen.)

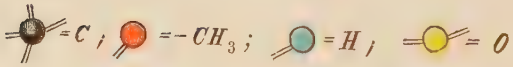
Sanda[4]), welcher ebenfalls Carboxyl-Apokamphersäure dargestellt hat, will nach seinen Angaben

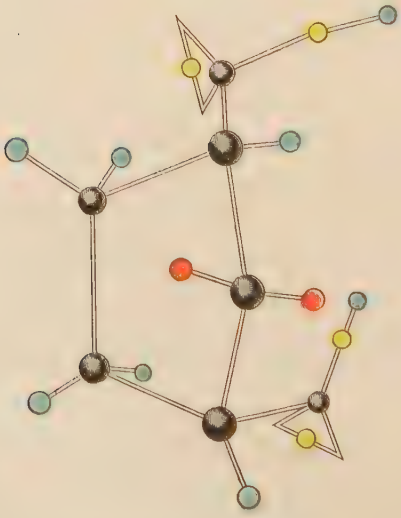
---

1) Haller, Compt. rend. 109, 112.
2) Haller, Compt. rend. 109, 112.
3) J. chem. Soc. 1891, (I), 648.
4) Arch. Pharmac. 232, 338 Anm.



Cis-Apokamphersäure.



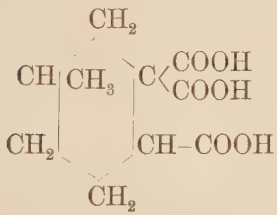


Cis-Transapokamphersäure.

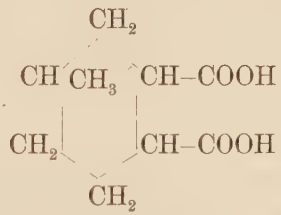
nur die eine Modifikation, die cis-Apokamphersäure, erhalten haben; durch diese Versuche aber kann die Angabe Marsh und Gardners, die Entstehung der cis-trans-Säure, bestätigt werden.

Die Säure bildet weisse, zusammenhängende, kleine Krystalle vom Schmp. 160°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Marsh und Gardner[1]) fassten die Apokamphersäure, von ihnen Camphopyrsäure genannt, als eine Methylhexamethylendicarbonsäure auf; sie stellten für dieselbe wie für die dreibasische Säure und auch für das Camphen folgende Formeln auf:

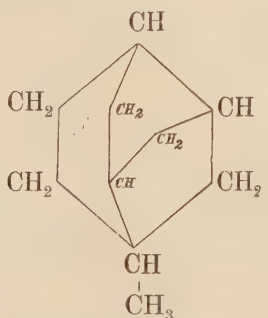


Carboxyl-Apokamphersäure
(Camphoylsäure Marsh)



Apokamphersäure
(Camphopyrsäure Marsh).

Ich werde auf diese Formeln wie auch auf die Camphenformel, von der Marsh und Gardner diese Körper ableiten:



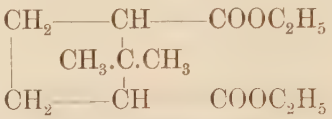
Camphen (Marsh).

1) Journ. chem. Soc. 1896, [I], 47.

am Schlusse dieser Arbeit zurückkommen und Beweise gegen die Richtigkeit obiger Auffassung [1]) betreffs der Konstitution des Camphens erbringen.

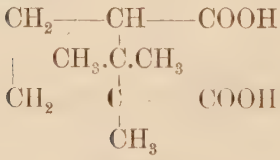
Derivate der Apokamphersäure.

a) Apokamphersäurediaethylester $C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$.

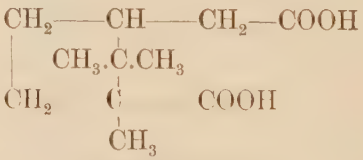


[2-Dimethyl-pentamethylen-1,3-dicarbonsäurediaethylester].

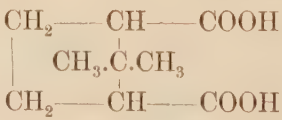
Menschutkin [2]) glaubt aus dem Verhalten zweibasischer Säuren bei der Esterifikation vermittelst Alkohol und Salzsäure Schlüsse auf die Konstitution derselben ziehen zu können. Nach ihm werden nämlich solche Carboxylgruppen am schwierigsten esterificiert, die an quaternäre Kohlenstoffatome, d. h. solche Kohlenstoffatome gebunden sind, die ausschliesslich mit anderen Kohlenstoffatomen, nicht aber mit Wasserstoff in Verbindung stehen. Die Kamphersäure wie die Homokamphersäure besitzen ein solches quaternäres (C) Kohlenstoffatom, nicht jedoch die Apokamphersäure:



Kamphersäure



Homokamphersäure



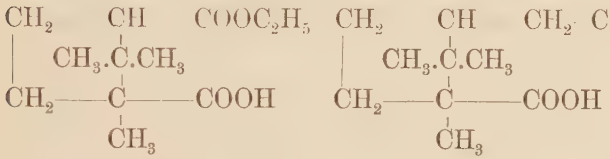
Apokamphersäure.

---

1) Journ. chem. Soc. 1896 (I) 47.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2630.

In der That entsteht bei der Esterificierung der Kamphersäure [1]) und der Homokamphersäure [2]) hauptsächlich nur saurer Ester, wogegen die Apokamphersäure nur neutralen Ester liefert. Damit ist auch die Konstitution des bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure entstehenden sauren Kamphersäure- und Homokamphersäureesters wie folgt gegeben:



Darstellung. 12 g Apokamphersäure wurden in 150 ccm absoluten Alkohol aufgelöst. In diese in einem Destillierkolben befindliche Lösung leitete man 10 Stunden lang vorsichtig getrockneten Chlorwasserstoff ein, wobei der Kolben stets mit einer Kältemischung gekühlt wurde. Das Einleiten wurde nicht eher unterbrochen, bis an dem seitlich befindlichen Trockenrohre Chlorwasserstoff ausströmte. Man liess nun die Flüssigkeit an einem kühlen Orte noch vier Tage lang stehen. Darauf wurde der Alkohol bei 40 mm Druck abdestilliert und der Ester, um die letzten Spuren von Alkohol zu entfernen, noch 2—3 Stunden in diesem Vacuum gelassen. Alsdann spülte man denselben schnell in einen kleinen Schüttelcylinder hinein, warf einige Eisstückchen hinzu und versetzte die kalte Flüssigkeit mit etwas verdünnter Sodalösung. Nach kräftigem Umschütteln wurde sofort ausgeäthert, der Äther getrocknet und nach Abdestillieren desselben der Rückstand unter vermindern-

1) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3409.
2) Haller, Compt. rend. 119, 112.

tem Luftdrucke destilliert. Bei 146° (10 mm) destillierte der Ester konstant über.

Die Natriumkarbonatlösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der getrocknete Äther destilliert. Es blieb kaum ein wägbarer Rückstand übrig.

Aus 12 g Säure wurden 9,6 g Ester erhalten = 80 pCt. Wie diese Abweichung in dem Verhalten der Kamphersäure und Apokamphersäure auf Grund obiger Konstitutionsformeln vorauszusehen war, hatte sich in der That fast ausschliesslich neutraler Ester gebildet.

Er stellt eine wasserklare, dickliche Flüssigkeit dar von charakteristischem Geruche wie Kamphersäure-Monoäthylester.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,1759 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt

0,1428 g H_2O und 0,4134 g CO_2.

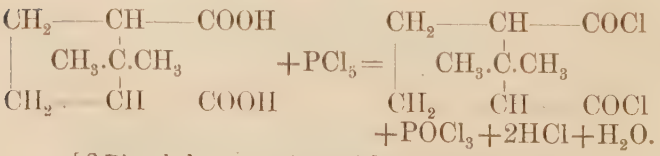
II. 0,1451 g Substanz gaben ebenso verbrannt

0,1193 g H_2O und 0,3400 g CO_2.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$:	Gefunden: I.	II.
C=64,46	64,10	63,90
H= 9,09	9,01	9,13
O=26,45	—	—
100,00		

Der Ester wies bei 19° Temperatur und 1 dm Rohrlänge keine Drehung des Lichtes auf.

b) Apokamphersäurechlorid $C_9H_{12}O_2Cl_2$.



[2-Dimethyl-pentamethylen-1,3-dicarbonsäurechlorid].

Zur Darstellung wurden 24 g Phosphorpentachlorid (etwas mehr wie die berechnete Menge) mit ungefähr 50 ccm trockenem Ligroin in einem kleinen Rückflusskolben übergossen und zu dieser Mischung allmählich in kleinen Portionen 10 g sorgfältig getrocknete pulverisierte Apokamphersäure zugesetzt. Es entwickelte sich schon in der Kälte Salzsäure. Nachdem man die Entwicklung 6 Stunden lang in der Kälte hatte gehen lassen, wurde die Reaktion durch 3—4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Man liess die Flüssigkeit 12 Stunden lang stehen, goss hierauf von dem ausgeschiedenen Anhydrid ab und destillierte das Ligroin unter gewöhnlichem, das Phosphoroxychlorid unter vermindertem Drucke ab. Da sich nach längerem Stehen aus dem Chlorid kein Anhydrid mehr ausschied, wurde dasselbe im Vakuum destilliert. Indem bis 100° (16 mm) noch Phosphoroxychlorid überging, destillierte bei 139 bis 143° das Chlorid über. Bei einer nochmaligen Destillation sott dasselbe konstant bei 139° (16 mm).

Es stellt eine ölige, wasserklare Flüssigkeit dar, mit dem charakteristischen Geruche wie Kampher-säurechlorid [1]).

Eine Chlorbestimmung nach Carius gab folgende Zahlen:

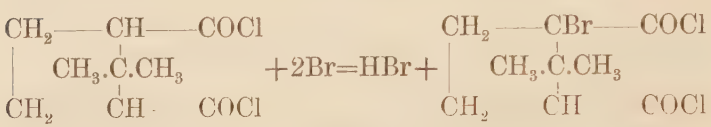
0,3878 g Substanz gab 0,4885 g AgCl.

Berechnet für	
$C_9H_{12}O_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl=31,83.	31,16.

20 g Säure gaben 22 g Chlorid = 91 pCt. Ausbeute.

1) Ann. chem. 120, 252.

c) Monobromapokamphersäurechlorid $C_9H_{11}BrO_2Cl_2$.



[-2-Dimethyl-3-Brom-pentamethylen-1,3-dicarbonsäurechlorid].

Ebenso wie die Kamphersäure eine bromierte Säure[1]) giebt, wurde versucht, die bromierte Apokamphersäure darzustellen.

Man liess das Brom nicht auf die freie Säure, sondern auf das Chlorid einwirken, da Bredt[2]) gefunden hatte, dass bei der Bromierung des reinen Kamphersäurechlorids die Reaktion viel glatter verlief wie bei der Bromierung der Säure selbst oder des Anhydrids, mit oder ohne Zusatz von Phosphor[3]), Phosphortribromid[4]) oder Phosphorpentachlorid[5]).

5 g Apokamphersäurechlorid und 3,7 g trockenes Brom (letzteres in kleinem Überschusse) wurden in eine Röhre eingeschmolzen und 30 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die vorher dunkelrote Lösung hatte eine gelbe Farbe angenommen, ein Zeichen, dass Brom aufgenommen worden war. Beim Aufschmelzen der Röhre entwich ein starker Strom von Bromwasserstoff. Die dicke, ölige Flüssigkeit wurde mit Ligroin in ein Destillierkölbchen gespült und im luftverdünnten Raume destilliert. Bei 170° (20 mm) ging ein dickes, gelblich gefärbtes Öl über. Von diesem Rohprodukte wurde eine Halogenbestimmung gemacht; doch war bei dem Abwägen ein kleiner Verlust an

1) Ann. chem. 163, 330; 227, 1.
2) Laut gütiger Privatmitteilung.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1200, 1517.
4) Inaug.-Dissertat. Reyher Leipzig 1891.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1639.

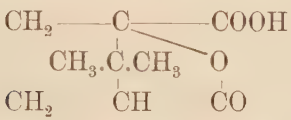
Halogenwasserstoff infolge der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht zu vermeiden.

0,4690 g Substanz gab nach Carius 0,6555 g AgCl und AgBr.

Berechnet für	
$C_9H_{11}BrO_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl + Br = 50,00.	48,70.

11 g Chlorid ergaben 14,5 bromiertes Chlorid = 97 pCt.

4. Apocamphansäure $C_9H_{12}O_4$.



[2-Dimethyl-pentamethylen-1,3-lactonsäure.]

4 g bromiertes Apokamphersäurechlorid wurden mit 25 ccm Eisessig versetzt. Es trat eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein, worauf sich nach einiger Zeit ein Öl ausschied, welches alsbald krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierte ein Körper aus, welcher kein Brom mehr enthielt und alsdann der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Bei 147° (14 mm) ging eine wasserklare, bald erstarrende Krystallmasse über, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert bei 189—191° schmolz.

Die Säure bildet kleine, klare Krystalle, die in warmem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

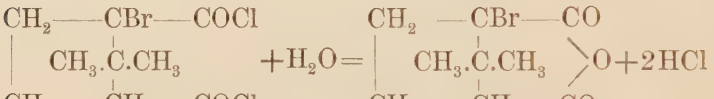
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2318 g Substanz lieferten über Kupferoxyd verbrannt 0,1353 g H_2O und 0,4956 g CO_2.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4$:	Gefunden:
C=58,69.	58,31.
H= 6,52.	6,48.
O=34,78.	—
99,99.	

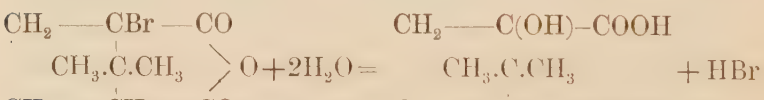
4 g Chlorid ergaben 2,0 g Apocamphansäure = 50 pCt.

Die Bildung der Apocamphansäure geht in der Weise vor sich, dass aus dem bromierten Chlorid durch Einwirkung von Eisessig die bromierte Säure resp. deren Anhydrid entsteht:

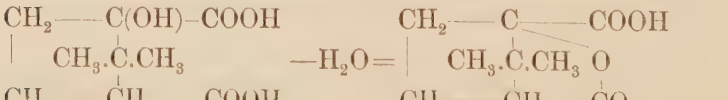


Bromapokamphersäurechlorid — Bromapokamphersäureanhydrid.

Durch Kochen mit Wasser geht das bromierte Anhydrid intermediär in die Oxysäure über, welche bei folgender Destillation unter Wasserabspaltung die Lactonsäure liefert:



Brom-apokamphersäureanhydrid — Oxyapokamphersäure.



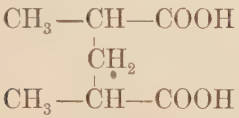
Apocamphansäure.

Die Bildung dieser Apocamphansäure verläuft in derselben Weise wie die der Camphansäure[1]), eine

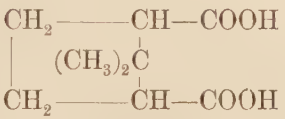
1) Ann. chem. 227, 4.

weitere Stütze für die Annahme der Homologie der beiden Säuren.

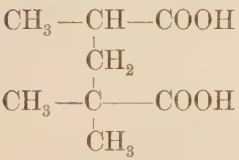
Wie die Kamphersäure durch ihre Bromierung nahe Beziehungen zur Trimethylglutarsäure zeigt[1]), ein Argument, das auch von Auwers[2]) zu Gunsten der Kampher-Formel von Bredt angeführt wird, so besitzt die Apokamphersäure bei der Bromierung ein gleichartiges Verhalten wie die Dimethylglutarsäure[3]), welches auch in den Konstitutionsformeln zum Ausdrucke kommt:



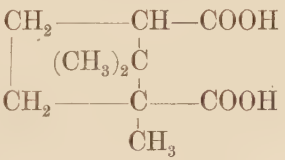
Dimethylglutarsäure



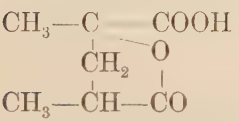
Apokamphersäure.



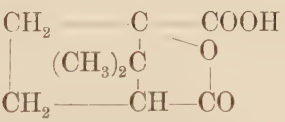
Trimethylglutarsäure



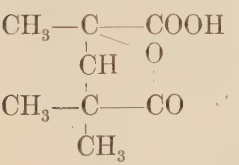
Kamphersäure.



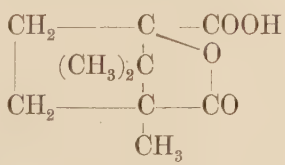
Dimethylglutar(lacton)säure



Apocamphansäure



Trimethylglutar(lacton)säure



Camphansäure.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 3050.

2) Ber. d. deutsch. Ges. 26, 3050.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1612; 24, 1923; 25, 3221.

5) Ein Dibromierungsversuch wurde in der Absicht angestellt, ein zweites Atom Brom in die Apokamphersäure einzuführen. Auwers und V. Meyer[1]) haben gezeigt, dass nach dem Hell-Volhard-Zelinskyschen[2]) Bromierungsverfahren Fettsäuren mit α-Wasserstoffatomen leicht Brom aufnehmen, und weiter Auwers und Bernhardi[3]) machten die Beobachtung, dass aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren nach dieser Methode „so viel Bromatome aufnehmen, als sie Carboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, dass sich neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein α-Wasserstoffatom befindet". Infolgedessen konnte die bromierte Apokamphersäure noch ein Atom Brom aufnehmen.

Um den Eintritt des Broms in die Säure zu erleichtern und ein Zersprengen des Rohres infolge zu hohen Druckes zu vermeiden, ging man von dem monobromierten Chlorid aus.

5 g wurden mit 3 g Brom (letzteres in geringem Überschusse) in einer zugeschmolzenen Röhre 48 Stunden lang im Dampfrohr bei 100° erhitzt. Der Inhalt hatte sich braungelb gefärbt und eine dickölige Consistenz angenommen; nach dem Erkalten schieden sich an den Wänden Krystalle aus. Beim Aufschmelzen machte sich ein starker Druck durch Entweichen eines reichlichen Stromes von Bromwasserstoff bemerkbar. Der Inhalt wurde mit trockenem Ligroin ausgespült und unter vermindertem Luftdrucke destilliert. Von 170—204° (15 mm) ging eine kleine Menge einer

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 294.

2) Reyher, Inaug.-Diss., Leipzig 1891. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1200, 1517, 1639.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2209.

dicken, öligen, klaren Substanz über, welche in der Vorlage zum grössten Teile erstarrte. Die Hauptmenge des Dibromids hatte sich jedoch zersetzt. Dass das Dibromid entstanden war, unterlag keinem Zweifel. Dasselbe enthielt wahrscheinlich eine zu grosse Menge Halogen, um der zur Destillation notwendigen hohen Temperatur Stand halten zu können. Der Versuch soll infolgedessen mit der Abänderung wiederholt werden, dass das dibromierte Chlorid zuerst mit Wasser behandelt und das Produkt dann der Destillation unter vermindertem Luftdrucke unterworfen wird, wobei sich voraussichtlich entsprechend der Dibromdimethylglutarsäure resp. dem Dilacton dieser Dimethylglutarsäure [1]) das Dilacton der Apokamphersäure bilden dürfte.

Nach diesen Untersuchungen über die Apokamphersäure ist es kein unberechtigter Schluss, dieselbe als eine Homologe der Kamphersäure zu betrachten. In der folgenden Tabelle mögen daher zur allgemeinen Übersicht die übereinstimmenden und entsprechenden abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Säuren zusammengestellt werden:

I. Übereinstimmende Eigenschaften der:

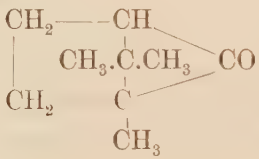
In Bezug auf:	Apokamphersäure | Kamphersäure
Lösungsmittel:	In denselben Lösungsmitteln löslich.
Bildung	Durch Kochen des Anhydrides mit H_2O.
Destillation	Bildung von Anhydrid.
PCl_5	Chloride: farbl. dicke Fl. v. char. Geruche.
Wasserdampf	Wenig flüchtig.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3221.

II. Abweichende Eigenschaften, bedingt durch die Homologie:

In Bezug auf:	Apokamphersäure	Kamphersäure
Krystallisation	a : b : c=1,9650 : 1 : 1,2637; β=72°8′	a : b : c=0,6527 : 1 : 0,5975; β=69°6′
Lichtbrechung	Inactiv	Activ
Verbrennungswärme	1086,4 Cal.	1244,3 Cal.
Schmelzpunkt	206°	185°
Esterification	Neutraler Ester	Saurer Ester
2Br und H_2O	Apocamphansäure	Camphansäure

B. Mit Wasserdampf **flüchtiges** Produkt:
Camphenilon $C_9H_{14}O$.



Wie schon erwähnt, wurde bei der Oxydation des Camphens mit Salpetersäure die säurehaltige Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es ging ein gelber, öliger Körper über, welcher einen starken Geruch nach Kampher verbreitete. Das Destillat wurde zur Abstumpfung der Salpetersäure mit Sodalösung neutralisiert und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbbrauner, öliger Rückstand übrig, welcher unter vermindertem Drucke destilliert wurde.

Man erhielt 3 Fraktionen:

1. bis 70° eine kleine Menge einer wasserklaren, öligen Flüssigkeit;

2. von 70—100° eine flüssige Masse, welche an die kalte Glaswand Krystalle absetzte;

3. von 100—160° ein dickes braunes Öl.

Über 160° trat eine heftige Zersetzung ein, welche die ganze Masse in die Höhe schleuderte. Die zweite Fraktion wurde zu verschiedenen Malen im Vakuum destilliert. Schliesslich erhielt man ein bei 81° (14 mm) konstant siedendes Destillat. Dasselbe erstarrte allmählich und stellte eine blendend weisse, krystallinische Masse dar, von intensiv starkem Kamphergeruch.

In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Der Schmelzpunkt wurde durch Eintauchen des Thermometers in die Substanz bestimmt; er lag bei 35°, der Erstarrungspunkt bei 33°, so dass die Krystallmasse beim Anhauchen sich verflüssigte. Sie zeigt keine Aldehydreaktionen. Mit Natriumbisulfit giebt sie keine Doppelverbindung. Auf Wasser geworfen gerät der Körper in kreisende Bewegungen. An der Luft ist er sehr flüchtig. Erhitzt und plötzlich stark abgekühlt erstarrt er zu einer schneeweissen Krystallmasse, während er sich langsam abkühlend eine glasige, durchsichtige Substanz vorstellt. Ein Umkrystallisieren ist wegen der allzugrossen Löslichkeit nicht möglich. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet er sich als ein wasserklares Öl ab. Bei einer Prüfung auf Stickstoff wurde eine sehr schwache Reaktion erhalten. Trotz oftmaliger Destillation im Vakuum konnte man den Körper von einer Spur stickstoffhaltiger Substanz nicht befreien, infolgedessen die Analysenzahlen einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff zeigen.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2722 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,2438 g H_2O und 0,7684 g CO_2.

II. 0,2011 g Substanz ebenso verbrannt gaben 0,1833 g H_2O und 0,5691 g CO_2.

III. 0,2763 g Substanz gaben 0,2470 g H_2O und 0,7814 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{14}O$:	I.	II.	III.
C=78,26	77,00	77,18	77,13
H=10,14	9,96	10,12	9,93
O=11,59	—	—	—
99,99			

100 g Camphen ergaben 16 g Camphenilon.

Durch weitere Untersuchungen zeigte sich dieser Körper identisch mit einem von Wagner[1]) durch Oxydation des Camphens mittelst Kaliumpermanganatlösung erhaltenen Keton $C_9H_{14}O$. Wagner erhielt als Oxydationsprodukte:

1. Camphenglycol[2]) $C_{10}H_{18}O_2$,

2. eine einbasische Oxysäure: Camphenylsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und

3. eine zweibasische Säure: Camphenkampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$, ausserdem

4. einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark nach Kampher riechenden Körper; dieser entstand jedoch nur in sehr geringer Menge, so dass Wagner ihn nur durch sein Oxim mit dem Schmelzpunkte 104,5—106° als ein Keton mit der empirischen Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ charakterisieren konnte. Wag-

1) Nach gütigst übersandtem Separatabdruck in russischer Sprache: G. Wagner, zur Struktur der Verbindungen der Kamphergruppe. Warschau (Organ. Universitäts-Laboratorium). November 1895.

2) Auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2313.

ner oxydierte das Camphenglycol mit Kaliumpermanganatlösung weiter und erhielt dasselbe Keton $C_9H_{14}O$ und die einbasische Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$, die Camphenylsäure. Diese letztere gab ihrerseits bei weiterer Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure [1]) wiederum das Keton $C_9H_{14}O$. Somit beruht die Bildung des Ketons auf der Oxydation der Oxysäure, welche ihrerseits ihre Entstehung dem Glycol verdankt. Wagner nimmt zur Erklärung dieser Reaktionen eine Umlagerung an und formuliert seine Vorstellungen folgendermassen:

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CH\\ \diagdown CH\end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{O} C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CH.OH\\ \diagdown CH.OH\end{matrix}$$

Camphen — Glycol.

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CH.OH\\ \diagdown CH.OH\end{matrix} \xrightarrow{O} C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO\\ \diagdown C<(OH)_2\end{matrix}$$

Hydrat eines vermutlichen Diketons.

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO\\ \diagdown C<(OH)_2\end{matrix} \xrightarrow[\text{gerung}]{\text{Umla-}} C_8H_{14}>C(OH).COOH$$

Camphenylsäure.

$$C_8H_{14}>C(OH).COOH \xrightarrow{O} C_8H_{14}CO + CO_2 + H_2O$$

Keton.

Es wird im zweiten Teile dieser Arbeit bei der Oxydation von Camphen mittelst Chromylchlorid von einer ähnlichen Umlagerung die Rede sein.

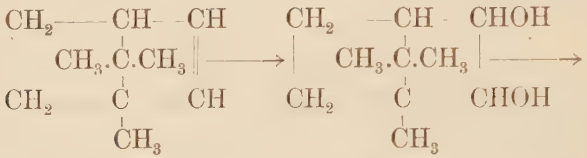
Entsprechend der Entstehung aus Camphenylsäure wurde das Keton: Camphenilon benannt.

Seine Bildung aus Camphen durch Oxydation mit Salpetersäure lässt sich dahin erklären, dass intermediär gebildete Oxysäure durch die stark oxydierende, wie tagelang anhaltende Einwirkung der Salpeter-

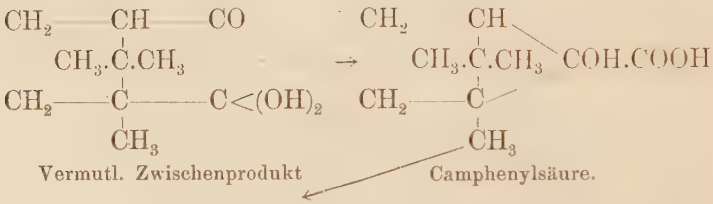
---

1) Ann. chem. 250, 326.

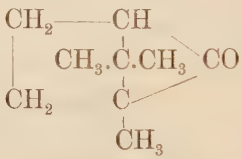
säure bis zum Keton, dem Endpunkte der Oxydation, oxydiert wird:



Camphen — Glycol.

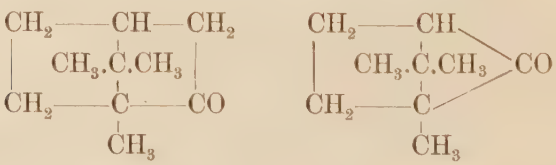


Vermutl. Zwischenprodukt — Camphenylsäure.



Camphenilon.

Wie dieses Keton viele ähnliche Eigenschaften besitzt wie der Kampher[1]), so liegt auch in der Struktur eine gewisse Verwandtschaft zum Kampher, wenn man die Formel von Bredt zu Grunde legt:

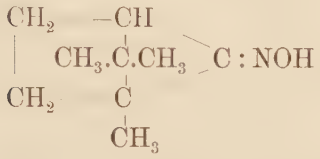


Kampher — Camphenilon;

es scheint demnach ein niederes Ringhomologe zu sein.

1) Soweit die physiologischen Untersuchungen bis jetzt erkennen lassen, übt das Keton dieselben Wirkungen aus wie der Kampher; doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

a) Camphenilonoxim $C_9H_{14}.NOH$.



Zur Darstellung wurden 4 g Keton in 20 ccm absoluten Alkohol gelöst, eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 4 g Potasche in 20 ccm heissen Wassers hinzugesetzt und am Rückflusskühler 1 Stunde lang erwärmt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen schied sich beim Verdunsten des Alkohols eine weisse Krystallkruste ab. Auf Zusatz von viel Wasser zu der alkoholischen Mutterlauge fiel noch eine grosse Menge Oxim aus. Aus Ligroin umkrystallisiert zeigte es denselben Schmelzpunkt wie das Oxim Wagners [1]), nämlich 105—106 °.

Es krystallisiert in kleinen, wasserklaren Krystallen, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und warmem Petroläther leicht löslich sind. Der Geruch ist sehr ähnlich dem des Kampheroxims [2]).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2422 g Substanz gaben über Kupferoxyd und Kupfer verbrannt 0,2096 g H_2O und 0,6257 g CO_2.

II. 0,1834 g Substanz gaben 15,3 ccm Stickstoff bei 11 ° und 748 mm Barometerstand.

---

1) G. Wagners russischer Separatabdruck, Warschau, Organ. Laboratorium, November 1895.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 497; Ann. Chem. 250, 354.

Berechnet für $C_9H_{14}NOH$:	Gefunden:
C = 70,58	70,45
H = 9,80	9,66
N = 9,15	9,78
O = 10,45	—
99,98	

8 g Camphenilon gaben 6 g Oxim = 75 pCt.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin.

0,5 g Camphenilon, in 2 ccm vollständig trockenem Äther gelöst und mit 2 Tropfen Eisessig versetzt, wurden mit einer Lösung von 0,5 g Phenylhydrazin in 2 ccm Äther vermischt. Nach längerem Stehen schied sich ein braunes, dickes Öl ab, welches keine Neigung zum Krystallisieren zeigte und der schmierigen Konsistenz wegen nicht weiter untersucht wurde.

III. Oxydation von Camphen mittelst Chromylchlorid.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, wurde beabsichtigt, die dreibasische Carboxyl-Apokamphersäure auf einem anderen Wege darzustellen.

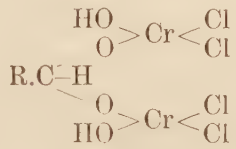
Etard[1]) wie auch schon vor ihm Carstanjen[2]), haben das Chromylchlorid[3]) CrO_2Cl_2 als oxydierendes Agens angewandt. Etard kam auf Grund einer grossen Reihe von Untersuchungen zu dem Schlusse,

1) Compt. rend. 84, 127; 87, 989. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 236, 496, 735, 1172; 14, 848. Bull. soc. chim. [II] 27, 249. Compt. rend. 90, 534; Ann. d. chim. et de phys. [V] 22, 218.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 632. J. pr. chem. 107, 331, 541.

3) Dammer, anorgan. Chem. III, 541.

dass das Chromylchlorid die merkwürdige Eigenschaft besitzt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe, die ihrerseits auch substituiert sein können, in Aldehydgruppen überzuführen. Dabei bildet der Kohlenwasserstoff mit 2 Mol. Chromylchlorid zunächst als Zwischenprodukt eine Doppelverbindung, in welcher die beiden Mol. Chromylchlorid sich in folgender Weise an die Methylgruppe anlagern:



Durch Einwirkung von Wasser wird diese Doppelverbindung leicht zersetzt unter Bildung von Aldehyd, Chromsäure und Chromchlorid:

$$3[R.CH_3(CrO_2Cl_2)_2]+3H_2O=$$
$$3R.COH+2Cr_2O_3+2CrO_3+12HCl.$$

Von anderer Seite [1]) späterhin ausgeführte Versuche haben ergeben, dass die Etard'sche Regel nicht über jeden Zweifel erhaben ist, indem bei der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten Ketone auftreten.

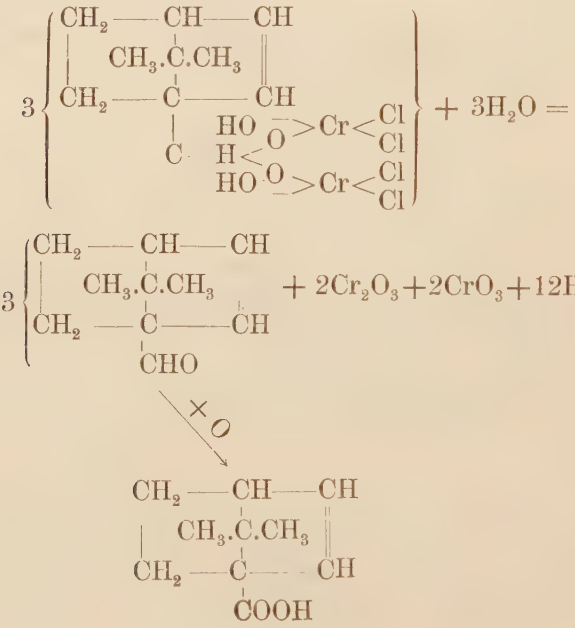
Etard liess unter anderem auch auf Camphen Chromylchlorid einwirken [2]) und erhielt laut seinen Angaben einen Aldehyd von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ und die entsprechende Säure $C_{10}H_{14}O_2$, die er Camphensäure benannte. Seinen Vorstellungen nach sah er die Säure als ein Propionsäurederivat an von der Formel:

1) Gazz. chim. ital. 11, 53—55; 1889, 528. Ann. chem. 210, 62; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1078.

2) Compt. rend. 116, 434. Chem. Centralbl. 1893, 648.

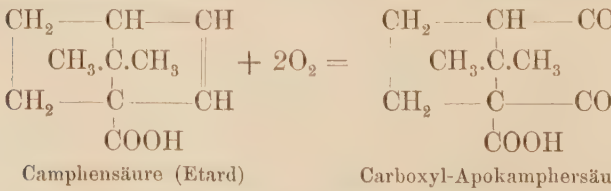
$$CH_3.C_6H_6.CH<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$$

Gemäss der Etardschen Reaktion hätte das Chromylchlorid in folgender Weise den Camphensäurealdehyd bilden müssen:



Camphensäure (Etard).

Es war nun anzunehmen, dass diese Säure bei nachfolgender Oxydation in die dreibasische Carboxyl-Apokamphersäure (S. 18) übergehen würde:



Camphensäure (Etard) Carboxyl-Apokamphersäure.

Um den Untersuchungen schon vorzugreifen, mag hier bemerkt werden, dass meine Versuche ent-

gegen den Angaben Etards einen anderen Verlauf nahmen. Es schien schon gleich zweifelhaft, dass im Camphen bei der Oxydation die unbeständigere Äthylenbildung unangegriffen bleiben sollte, dagegen die beständigere Methylgruppe verändert würde. Doch im Hinblick auf die genauen Angaben Etards liess man diese Zweifel fallen.

Das Chromylchlorid wurde zuerst einer Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen; es ist diese Reinigung wegen des meist grossen Gehaltes an freiem Chlor und Salzsäure unbedingt notwendig, da diese Verunreinigungen mit dem Camphen Verbindungen eingehen und chlorhaltige Produkte geben, andererseits aber auch die ohnehin nicht sehr grosse Ausbeute an Oxydationsprodukten vermindert wird. Das destillierte Chromylchlorid wurde sofort in tarierte Glasröhren eingeschmolzen, und zu jeder Oxydation die dem Inhalte einer Röhre entsprechende Menge Camphen genommen. Da infolge der heftigen Wirkung des unverdünnten Chromylchlorids [1]) leicht gefährliche Explosionen [2]) eintreten können, wurde stets in grosser Verdünnung und unter starker Abkühlung beider Lösungen operiert. Wegen der die Schleimhäute stark angreifenden Chromylchloriddämpfe unternahm man die Oxydation im Freien, dabei die Feuchtigkeit möglichst ausschliessend. Zu 40,8 g Camphen (1 Mol.), in 400 ccm trocknen Schwefelkohlenstoff gelöst, setzte man in kleinen Mengen unter starker Abkühlung nach

1) Patentblatt 31, 607. J. pr. Chem. [II] 2, 56.
2) Ann. chem. 66, 387.

und nach eine Lösung von 95 g Chromylchlorid (2 Mol.) in 950 ccm Schwefelkohlenstoff zu. Auf jedesmaligem Zusatz der Chromylchloridlösung schlug die rotbraune Farbe in eine chokoladenbraune um, wobei die Flüssigkeit sich stark erhitzte. Es wurde im Anfange der Operation nicht eher eine neue Portion Chromylchloridlösung zugesetzt, bis die chokoladenbraune Nüancierung entstanden und die Temperatur hinlänglich gesunken war. Die Reaktion nahm 5 Stunden in Anspruch. Nach 24stündigem Stehen hatte sich in der rotbraunen Flüssigkeit eine grosse Menge eines braunen, körnigen Niederschlages zu Boden gesetzt. Nachdem derselbe auf einem mit Glaswolle versehenen Trichter möglichst schnell abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des überschüssigen Chromylchlorides und etwaigen Camphenchlorides ausgewaschen worden war, presste man ihn auf Thonteller und liess über dieselben einen warmen Luftstrom gleiten. (Der Niederschlag darf nicht allzusehr erwärmt werden, da sonst leicht Zersetzung eintritt.)

Vollständig trocken stellt die Doppelverbindung ein hellbraunes, feinstäubiges, äusserst hygroskopisches Pulver dar, welches an der Luft leicht zu einer grünen Flüssigkeit zerfliesst. Es besitzt einen süssen Geschmack und ist in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, in Äther etwas löslich. Wasser wie auch schon die Feuchtigkeit der Luft zersetzt dasselbe augenblicklich unter Erwärmung, und in der grünen Lösung macht sich ein angenehmer, aldehydartiger Geruch bemerkbar. Erhitzt nimmt das Pulver eine grünliche Farbe an unter Abgabe einer reichlichen Menge Chlorwasserstoffs; bei stärkerem Erhitzen machen sich intensiv empyreumatisch, nach verbranntem Gummi riechende, weisse Dämpfe bemerkbar,

welche aufgefangen und abgekühlt sich zu einer braunschwarzen, öligen Flüssigkeit von ebenfalls intensiv stechendem Geruche verdichten. Zuletzt bleibt als Rückstand grünes Chromoxyd zurück.

Die Chrombestimmungen gaben folgende Zahlen:

I. 0,7740 g Substanz gaben 0,2610 g Cr_2O_3,
II. 0,4528 g „ „ 0,1415 g Cr_2O_3.

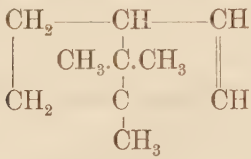
Berechnet für $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$:	Gefunden: I	II
Cr = 23,32	23,07	21,40.

Diese Doppelverbindung besass die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$.

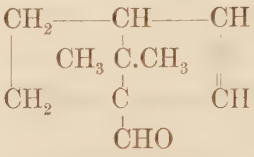
Das Camphen-Chromylchlorid wurde in ungefähr 400 ccm Wasser, in dem sich Eisstückchen befanden, in einen Scheidetrichter allmählich eingetragen. Es trat unter Wärmeentwicklung sofort Zersetzung ein, und die braungrüne dunkle Lösung verbreitete einen starken aldehydartigen Geruch. Die Doppelverbindung war durch das Wasser zersetzt worden unter Bildung von Aldehyd (Camphenilanaldehyd), Chromchlorid und Chromsäure.

Versucht man sich von dem chemischen Vorgange dieser Reaktionen eine Vorstellung zu machen, so muss hier vorausgeschickt werden, dass diese Untersuchungen über den Aldehyd und die entsprechende Säure nicht den Angaben Etards entsprachen. Während Etard für diese Körper die empirischen Formeln $C_{10}H_{14}O$ und $C_{10}H_{14}O_2$ aufgestellt hatte, ergaben diese Untersuchungen für dieselben die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{16}O_2$. Überträgt man nun diese empirischen Formeln auf die angenommene Constitutionsformel des Camphens, so kann nach Annahme der Etard'schen Formeln nur ein ungesättigter Aldehyd entstehen, indem die Methyl-

gruppe CH_3 unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff in die Aldehydgruppe CHO übergeht:



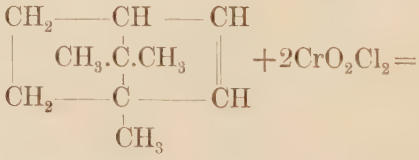
Camphen

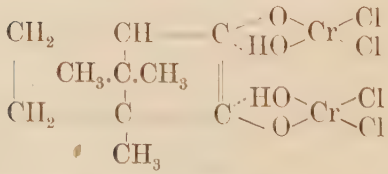


Camphenaldehyd.

Es zeigten jedoch der Aldehyd und die Säure weder die Eigenschaften eines ungesättigten Körpers, noch liessen genau ausgeführte Analysen einen Zweifel betreffs ihrer empirischen Zusammensetzung zu. Es musste demnach die Oxydation an der doppelten Bindung erfolgt sein.

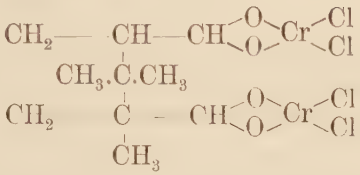
Was die Zusammensetzung der Camphen-Chromylchloridverbindung angeht, so kann man sich dieselbe als eine chemische Verbindung vorstellen, wobei die Sauerstoff-Sauerstoffbindung des Chromylchlorides sich gelöst hat, und die eine Wertigkeit mit dem Kohlenstoffatom des Camphens gebunden ist, während die andere Valenz den Wasserstoff des Camphens an sich gerissen hat:



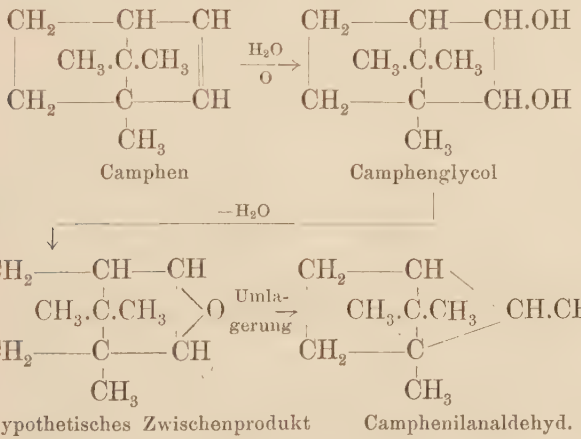


Eine weitere, jedoch wenig wahrscheinliche Vorstellung wäre die, dass mit Aufhebung der doppelten Bindung die betreffenden Kohlenstoffatome mit den

beiden Sauerstoffatomen je eines Moleküles Chromylchlorid verbunden sind:



Den weiteren Verlauf der Reaktion durch Einwirkung von Wasser muss man sich so vorstellen, dass der Chromylchloridrest sich unter Zersetzung abspaltet, die dabei in statu nascendi entstehende Chromsäure das Camphen zu Glycol oxydiert, und dies durch die entstandene Salzsäure unter Abspaltung von Wasser ein unbeständiges umlagerungsfähiges Produkt liefert. Diese Reaktionen kommen in folgenden Formeln zum Ausdruck:



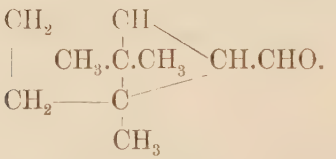
Wagner[1]) hat das Glycol des Camphens näher untersucht. Beim Erwärmen desselben mit Salzsäure[2]),

1) Russischer Separatabdruck. Warschau, November 1895.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2313.

erhielt er einen Körper, welcher annähernd ein Molekül Wasser weniger enthielt wie das Glycol, bei der Analyse aber keine stimmenden Zahlen gab. Im übrigen wies er ähnliche Eigenschaften auf wie der Camphenilanaldehyd, weshalb es nicht ganz unwahrscheinlich ist, dass diese beiden Körper identisch sein könnten.

Jedenfalls bedarf der Mechanismus der Oxydation noch weiterer Forschung zur Feststellung der einzelnen Phasen.

A. Camphenilanaldehyd $C_{10}H_{16}O$.



Die aldehydhaltige Chromlösung wurde zur Zerstörung der gebildeten Chromsäure und zur Vermeidung einer weiteren Oxydation des Aldehydes zur Säure mit wenig schwefliger Säure versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwarf man die schwarzgrüne, ölige Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdampf. Es ging zuerst ein angenehm riechender, gelber, fester Körper über, welcher sich leicht im Kühlrohr zusammenballte; später bemerkte man kleine, weisse Schuppen von weniger starkem Geruche. Da durch die Oxydation jedoch neben dem Aldehyd auch Säure entstanden sein konnte, wurde das Destillat mit Sodalösung übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. (Im Destillationskolben blieb eine grosse Menge eines schwarzgrünen Harzes zurück, welches

heiss eine zähflüssige Konsistenz annahm, erkaltet einen steinharten Klumpen vorstellte). Die eingeengte ätherische Lösung schüttelte man mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Natriumbisulfitlösung und liess sie 12 Stunden lang stehen. Die ausgeschiedene, leichte, lockere Krystallmasse wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther abgespült und mit Sodalösung eine Zeit lang am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers blieb eine feste Masse zurück, welche unter vermindertem Luftdrucke im Kohlensäurestrom, um jede Oxydation zu verhüten, destilliert wurde. Bei 96° (14 mm) ging der Aldehyd zum grössten Teil konstant über.

Der Aldehyd bildet eine angenehm riechende, weisse, krystallinische Substanz. In Wasser ist er unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Ligroin. An der Luft verflüssigt er sich leicht, dabei in die Säure übergehend (S. 61). Der Schmelzpunkt ist deshalb schwierig zu bestimmen. Er lag bei 70°, der Erstarrungspunkt bei 68°. Auf Wasser geworfen geräth der Aldehyd wie Kampher in kreisende Bewegungen. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert. Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die trockne ätherische Lösung erhält man krystallinischen Aldehydammoniak, welcher leicht zersetzlich ist.

Die Analyse der vorher im Kohlensäurestrom destillierten Substanz (unter vermindertem Druck) ergab folgende Zahlen:

0,2311 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,2175 g H_2O und 0,6643 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C = 78,94	78,40
H = 10,52	10,41
O = 10,53	—
99,99.	

Die Ausbeute betrug 15 pCt.

Derivate:

a) Die ätherische Lösung mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt gab nach einiger Zeit kleine, weisse Krystalle von $C_{10}H_{16}O.NaHSO_3$, welche durch Wasserdampf zerlegt werden.

b) Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumkarbonat auf die ätherische Lösung (in entsprechenden molekularen Mengen) wurde das Oxim als ein dickes, schleimiges wasserklares Öl erhalten. Auch nach monatelangem Stehen trat keine Krystallisation ein.

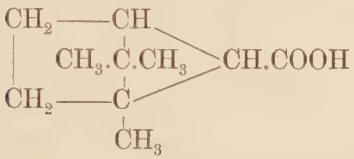
c) Ebenso verlief die Reaktion mit Phenylhydrazin in essigsaurer ätherischer Lösung. Es trat unter Erwärmung eine starke Reaktion ein, worauf die Lösung alsbald eine braune Farbe annahm. An einem kühlen Orte, trocken verschlossen, längere Zeit bei Seite gestellt, blieb ein dickes braunes Öl zurück, welches auch nach längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

d) Bei der Reaktion mit salzsaurem Semikarbazid und Natriumbikarbonat in 50 procentiger alkoholischer Lösung wurde wiederum ein öliges Produkt erhalten, welches längere Zeit bei Seite gestellt auch nach Zusatz von Wasser nicht erstarrte.

Die ölige, schleimige Konsistenz dieser Reaktionsprodukte ist bedingt durch den teilweisen Übergang

von Aldehyd in Säure, wodurch die Krystallisationsfähigkeit beeinträchtigt wird.

B. Camphenilansäure $C_{10}H_{16}O_2$.



Die zur Trennung des Aldehydes von der Säure zurückgebliebene Natriumkarbonatlösung wurde nach dem Einengen schwach angesäuert und die zum grossen Teile sich abscheidende feste Säure abfiltriert. Die im Wasser gelöst gebliebene Substanz wurde durch Ausäthern gewonnen. Nach zweimaligem Destillieren unter vermindertem Druck ging die Säure konstant bei 147 ° (14 mm) über. Der Schmelzpunkt lag bei 65°.

Sie ist in heissem Wasser zum Teil, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. Aus einer Mischung von Chloroform und Äther krystallisiert bildet sie schöne, glashelle, blättrige Krystalle. Gegen Kaliumpermanganat und Brom zeigte sich die Säure in der Kälte völlig indifferent. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig.

100 g Camphen gaben 10 g Säure.

Auf Grund einer Reihe sorgfältig ausgeführter Analysen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass dieser Säure die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ zukommt, wie denn auch alle weiteren analytischen Bestimmungen sich nur auf diese Formel berechnen lassen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2353 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,2158 g H_2O und 0,6625 g CO_2.

II. 0,2903 g Substanz gaben 0,2500 g H_2O und 0,7580 g CO_2.

III. 0,2055 g Substanz gaben 0,1772 g H_2O und 0,5305 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$(Etard):	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden: I	II	III
C=72,28	71,42	71,33	71,21	71,26
H= 8,43	9,52	9,43	9,56	9,53
O=19,29	19,05			
99,99	99,99			

Die Titration stimmte für eine einbasische Säure und gab folgende Zahlen:

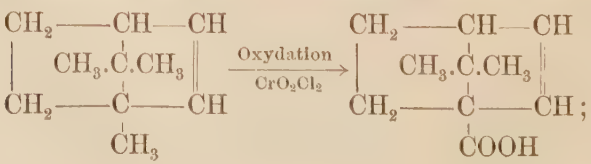
0,3913 g Substanz wurden zu 100 ccm mit alkoholhaltigem Wasser aufgelöst und je 10 ccm mit alkoholischer $^1/_{10}$-n-Natronlauge titriert, mit Phenolphtalein als Indikator:

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2+1NaOH$:	Verbraucht an $^1/_{10}$-n-NaOH:
2,32 ccm	2,4 ccm
2,32 „	2,35 „
2,32 „	2,4 „

Was die Bildung dieser Säure angeht, so ist dieselbe entsprechend der des Aldehydes:

$$C_{10}H_{16}O+O=C_{10}H_{16}O_2.$$

Wie schon vorher bemerkt, war die Säure gegen Brom und verdünnte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte indifferent, so dass also die Äthylenbindung des Camphens in ihr nicht mehr vorhanden sein konnte und folgende Etardsche Auffassung haltlos wurde:



damit fiel denn auch die Bezeichnung, die Etard seiner vermutlichen Säure $C_{10}H_{14}O_2$ als Camphensäure beilegte, weg.

Von dieser einbasischen Camphenilansäure kann man, wie spätere Versuche zeigen werden, leicht zu einer Oxysäure gelangen, welche allem Anscheine nach identisch ist mit einer von Wagner[1]) auf anderem Wege erhaltenen und von ihm Camphenylsäure benannten Oxysäure.

a) Kalksalz $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca$.

Eine Lösung von 4 g Säure in heissem Wasser wurde mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, der kleine Überschuss von Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und die abfiltrierte Lösung bis auf 50 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten und längeren Stehen schied sich das Kalksalz ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet es kleine, weisse, glänzende Blättchen, in Alkohol löslich und ohne einen Gehalt an Krystallwasser. Die Kalkbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2056 g Substanz gaben 0,0727 g SO_4Ca.
II. 0,1074 g „ „ 0,0381 g „

Berechnet für	Gefunden:	
$(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca$:	I	II
Ca = 10,68	10,40	10,42.

b) Silbersalz $C_{10}H_{15}O_2Ag$.

2 g des Kalksalzes wurden in heissem Wasser aufgelöst und mit einem kleinen Überschusse von Silbernitratlösung versetzt. Der weisse Niederschlag wurde schnell abgesaugt, gut ausgewaschen und auf

1) Russ. Separatabdruck, G. Wagner, Warschau Nov. 1895.

Thonteller an einem vor Licht geschützten Orte getrocknet.

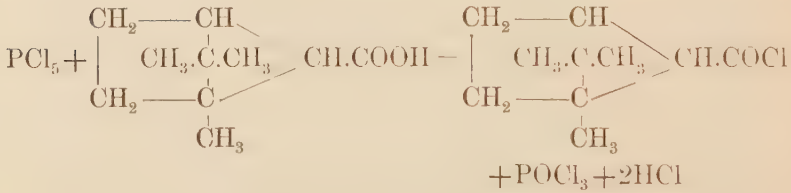
Das Salz stellt ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar, gegen Licht ziemlich beständig.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2841 g Substanz gaben 0,1124 g Ag.
II. 0,0996 g „ „ 0,0391 g „

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{15}O_2Ag$:	I	II
Ag = 39,27	39,56	39,26.

c) Camphenilansäurechlorid $C_{10}H_{15}OCl$.



Zur Darstellung wurden 6,5 g Phosphorpentachlorid (etwas im Überschuss) in einem Rückflusskolben mit 30 ccm trockenem Ligroin übergossen und in kleinen Mengen 5 g trockene, pulverisierte Säure eingetragen. Den entweichenden Chlorwasserstoff fing man in einem vorher gewogenen, mit Chlorcalcium und Natronkalk beschickten U-rohre auf. Nachdem man die Einwirkung 2—3 Stunden lang in der Kälte hatte gehen lassen, wurde die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Eine Wägung des U-rohres ergab etwas mehr wie die theoretisch berechnete Menge Salzsäure. Nach Abdestillieren des Ligroins wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf von Ligroin und

Phosphoroxychlorid (50—100°, 14 mm) ging das Chlorid bei 105—106° (14 mm) konstant über.

5 g Säure gaben 5,2 g Chlorid = 96 pCt.

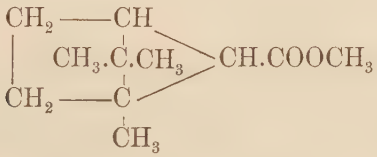
Das Säurechlorid stellt eine wasserklare, ölige Flüssigkeit dar, von angenehmem Geruche. Mit Wasser in Berührung gebracht zersetzt es sich leicht unter Bildung der freien Säure.

Die Chlorbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2896 g Substanz ergaben nach Carius 0,2203 g AgCl.
II. 0,3346 g „ „ „ „ 0,2582 g „

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{15}OCl$:	I	II
Cl = 19,03	18,82	19,06.

d) Camphenilansäuremethylester $C_{10}H_{15}O_2CH_3$.



2,9 g Chlorid wurden mit 5 g Methylalkohol unter bisweiligem Umschütteln 6 Stunden lang stehen gelassen, worauf das Produkt unter vermindertem Luftdrucke destilliert wurde. Nach einem kleinen Vorlaufe ging bei 122° (18 mm) der Ester über. Da derselbe jedoch noch Chlor enthielt, wurde er mit einer verdünnten Kaliumkarbonatlösung umgeschüttelt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ging der chlorfreie Ester konstant bei 99—100° (12 mm) über.

Er bildet eine wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit.

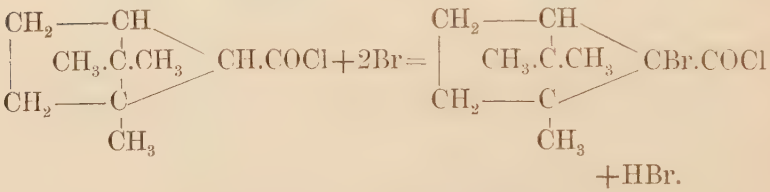
2,9 g Säurechlorid gaben 2 g Ester = 70 pCt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1606 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,1383 g H_2O und 0,4261 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2CH_3$:	Gefunden:
C = 72,53	72,36
H = 9,88	9,57
O = 17,58	—
99,99.	

e) Bromcamphenilansäurechlorid $C_{10}H_{14}BrOCl$.



Zur Darstellung wurden 5 g Camphenilansäurechlorid und 4,5 g trockenes Brom (letzteres in geringem Überschusse) in einer zugeschmolzenen Röhre 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit hatte eine weingelbe Farbe angenommen, ein Zeichen, dass alles Brom aufgenommen worden war. Die dicke, ölige Flüssigkeit wurde mit trockenem Ligroin in ein Destillierkölbchen gespült und unter vermindertem Drucke destilliert. Nach einem kleinen Vorlaufe ging bei 160–165° (14 mm) eine gelbgefärbte, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über. Bei nochmaliger Destillation sott das Produkt konstant bei 165° (14 mm).

Das bromierte camphenilansaure Chlorid stellt eine weisse, weiche, krystallinische Masse dar, sich an der Luft leicht zersetzend.

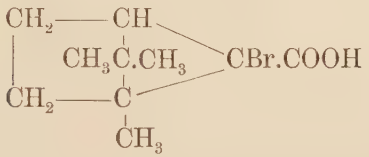
Die Halogenbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,4147 g Substanz gaben nach Carius 0,5051 g AgCl + AgBr.

II. 0,3016 g Substanz gaben 0,3730 g AgCl + AgBr.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{14}BrOCl$:	I	II
Br + Cl = 43,50	42,43	43,10.

f) Bromcamphenilansäure $C_{10}H_{15}BrO_2$.



2 g Bromcamphenilansäurechlorid wurden mit etwa 15 ccm kaltem Wasser angerieben und 14 Tage lang unter bisweiligem Umrühren an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die Konsistenz und das Aussehen hatten sich geändert. Die weiche Krystallmasse war in ein weisses, feinkörniges Pulver übergegangen. Dasselbe wurde abfiltriert, mit eiskaltem Wasser zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 145°.

Die Säure stellt weisse, kleine Krystalle dar, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und warmem Ligroin. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0,2072 g Substanz gaben nach Carius 0,1548 g AgBr.

Berechnet für	
$C_{10}H_{15}BrO_2$:	Gefunden:
Br = 32,34.	32,46.

C. Isocamphenilansäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Behufs weiterer Oxydation der Camphenilansäure wurde dieselbe mit einem Gemisch von Salpetersäure und Wasser behandelt. Dieser Versuch wurde ausgeführt, ehe man die Etardsche Säure als eine um 2 Atome Wasserstoff reichere Säure kennen gelernt hatte. Es lag ursprünglich der Gedanke nahe, durch weitere Oxydation vielleicht zur dreibasischen Carboxyl-Apokamphersäure (S. 18) zu gelangen.

5 g Camphenilansäure wurden in einem kleinen Schwickerathschen Rückflusskolben mit einem Gemische von 75 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,42) und 150 g Wasser 8 Tage lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Es entwickelten sich nur wenig rotbraune Dämpfe. Während die Säure zu Beginn der Operation als eine farblose Ölschicht oben auf der Flüssigkeit schwamm, verschwand sie nach einiger Zeit, und oben am Halse des Kolbens bemerkte man weisse, glänzende, dicke Nadeln. Nach Erkalten der Lösung schied sich an der Oberfläche eine weisse Krystalldecke ab, welche abfiltriert und getrocknet wurde. Durch Behandeln der salpetersäurehaltigen Lösung mit Wasserdampf gewann man noch eine kleine Menge der Substanz. Die Krystalle wurden aus Wasser unter Zusatz einer kleinen Quantität Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt bei 118°.

Aus Ligroin umkrystallisiert besteht die isomere Säure aus wasserhellen, gut ausgeprägten Krystallen. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in Nadeln heraus. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heissem Petroläther.

Aus dem letzteren umkrystallisiert wurde sie in messbaren Krystallen gewonnen.

Herr Privatdocent Dr. F o c k in Berlin hatte die Güte, auch diese Krystalle zu messen, für welche Liebenswürdigkeit ich ihm nochmals bestens danke. Die Angaben lauteten:

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 1{,}8852 : 1 : 1{,}2155.$$

$\alpha = 69^0\ 3^1/_2{}'$ $\quad A = 70^0\ 5'$

$\beta = 99^0\ 20'$ $\quad B = 96^0\ 37'$

$\gamma = 99^0\ ^1/_2{}'$ $\quad C = 96^0\ 9'.$

Beobachtete Formen: a = {100}, b = {010}, c = {001}, n = {110}, q = {0,11} und s = {101}.

Die farblosen Krystalle sind teils tafelförmig nach a {100}, teils prismatisch nach der Vertikalaxe und zeigen Dimensionen bis zu 6 mm. Von den angegebenen Formen treten c {001}, s {101} und n {110} meist nur untergeordnet auf oder fehlen wohl auch ganz.

	Beobachtet	Berechnet
a : b = (100) : (010) =	$83^0\ 51'$	—
a : q = (100) : (011) =	$78^0\ 59'$	—
b : q = (010) : (011) =	$47^0\ 6'$	—
b : c = (010) : (001) =	$70^0\ 5'$	—
a : n = (100) : (110) =	$68^0\ 20'$	—
a : c = (100) : (001) =	$83^0\ 23'$	$83^0\ 10'$
n : q = ($\bar{1}$10) : (011) =	$57^0\ 4'$	$56^0\ 52'$
a : s = (100) : (101) =	$53^0\ 30'$	$53^0\ 53'$
n : s = (1$\bar{1}$0) : (101) =	$61^0\ 13'$	$60^0\ 55^1/_2{}'$
b : s = (1$\bar{1}$0) : (101) =	—	$60^0\ 47'.$

Spaltbarkeit vollkommen nach a {100}.

Durch a {100} gesehen tritt eine optische Axe hart am Rande des Gesichtsfeldes aus.

Die Titration ergab folgendes Resultat:

0,1865 g Säure wurden zu 50 ccm 20 procentigem Alkohol aufgelöst und mit alkoholischer $^1/_{10}$-n-Natronlauge titriert, mit Phenolphtalein als Indikator:

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2 + 1NaOH$:	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-NaOH:
11,2 ccm.	11,3 ccm.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2400 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,2033 g H_2O und 0,6284 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 71,42	71,41
H = 9,52	9,44
O = 19,05	—
99,99.	

Zu dieser isomeren Camphenilansäure gelangte man auch durch Oxydation des Aldehydes mit Kaliumpermanganatlösung.

7,5 g Camphenilanaldehyd wurden in alkalischer Lösung mit etwas mehr wie der berechneten Menge Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Nach zweitägigem Stehen unter öfterem Umschütteln wurde das überschüssige Kaliumpermanganat vorsichtig mit schwefliger Säure entfernt. Nach Abfiltrieren von dem Manganschlamm engte man die klare Salzlösung durch Eindampfen ein und säuerte sie schwach an, worauf die Säure sich abschied. (Aus dem Manganschlamm wurde durch Ausäthern eine kleine Menge unveränderten Aldehydes wiedergewonnen.) Die abfiltrierte Säure wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, vom Destillat abfiltriert und unter vermindertem Drucke destilliert. Aus heissem Ligroin umkrystallisiert zeigte sie den Schmelzpunkt 118°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2622 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,2244 g H_2O und 0,6858 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 71,42	71,33
H = 9,52	9,51
O = 19,05	—
99,99.	

Hierauf liess man Luft längere Zeit auf den Aldehyd einwirken. Nach einigen Tagen war er vollständig flüssig geworden. Mit Sodalösung behandelt und abfiltriert fiel auf Zusatz von etwas Salzsäure Camphenilansäure aus, mit dem Schmelzpunkt 62—65°. Somit entsteht durch freiwilligen Übergang des Aldehydes in die Säure die niedriger schmelzende, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln die höher schmelzende isomere Verbindung. Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, dass bei längerer Einwirkung (4—5 Stunden) der Chromsäurelösung auf den Aldehyd (nach der Zersetzung der Doppelverbindung mittelst Wasser) ein Gemenge beider Säuren entstand, dessen grösserer Teil die höher schmelzende Modifikation ausmachte. Offenbar können die Säuren nur stereoisomere Verbindungen darstellen.

a) Kalksalz der Isocamphenilansäure $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca+2H_2O$.

2 g Säure wurden mit Kalkmilch im Überschuss auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Einleiten von Kohlensäure wurde die abfiltrierte Salzlösung eingeengt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kalksalz ab-

filtriert. Aus heissem Wasser umkrystallisiert stellt es kleine, klare Krystalle dar, welche sich von dem Kalksalze der isomeren Säure durch einen Krystallwassergehalt unterscheiden.

Die Kalk- und Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1510 g Substanz gaben bei 110° bis zum konstanten Gewichte getrocknet einen Verlust von 0,0123 g H_2O und bei der Kalkbestimmung 0,0505 g SO_4Ca.

II. 0,1121 g Substanz gaben einen Verlust von 0,0096 g H_2O und 0,0370 g SO_4Ca.

III. 0,1857 g Substanz gaben 0,0615 g SO_4Ca.

Berechnet für:	Gefunden:		
$(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 2H_2O$:	I	II	III
$H_2O = 8{,}78$	8,14	8,56	—
$Ca = 9{,}76$	9,83	9,72	9,74

b) Silbersalz der Isocamphenilansäure, $C_{10}H_{15}O_2Ag$.

0,3 g Säure wurden mit $^1/_{10}$-n-Natronlauge genau neutralisiert. Unter Zugabe von einem Tropfen Salpetersäure fiel auf Zusatz überschüssiger Silbernitratlösung das Silbersalz als ein weisser, dicker Niederschlag aus. Derselbe wurde schnell abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und auf Thon an einem dunkelen Orte getrocknet.

Das Salz bildet ein weisses, schweres Pulver, gegen Licht ziemlich beständig.

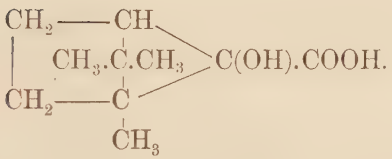
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1241 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,0557 g H_2O und 0,1946 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
C = 43,63	43,47
H = 5,45	5,06.

D. Oxycamphenilansäure $C_{10}H_{16}O_3$

[Camphenilolsäure].



Zur Darstellung dieser Oxysäure wurden 3 g Bromcamphenilansäure mit einer Lösung von 3 g Natriumkarbonat und 40 ccm Wasser 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Es schied sich aus der heissfiltrierten Lösung beim Erkalten nach längerem Stehen eine Krystallkruste ab. Dieselbe wurde abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert. In Wasser wiederum aufgelöst setzte man zur Lösung etwas Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu, worauf ein weisser, voluminöser Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Eine Reaktion auf Brom verlief negativ. Diese Oxysäure zeigte den Schmelzpunkt 170—172°.

Sie bildet ein weisses, kleinkrystallinisches Pulver, in heissem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1391 g Substanz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,1080 g H_2O und 0,3325 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 65,21	65,19
H = 8,69	8,63.
O = 26,09	—
99,99.	

a) Natriumsalz $C_{10}H_{15}O_3Na$.

Das Salz wurde durch Neutralisation der Säure mit Sodalösung gewonnen; es ist charakterisiert durch seine ziemlich schwere Löslichkeit in kaltem Wasser.

b) Silbersalz $C_{10}H_{15}O_3Ag$.

Ein Teil des Natriumsalzes wurde in heissem Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschusse von Silbernitratlösung versetzt. Das Silbersalz fiel als ein weisses, kleinkrystallinisches Pulver zu Boden nieder, worauf dasselbe abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und an einem dunklen Orte auf Thon getrocknet wurde. In geringer Menge ist es in kaltem Wasser, in grösserer in heissem löslich.

Eine Verbrennung mit gleichzeitiger Silberbestimmung gab folgende Zahlen:

0,0980 g Silbersalz gaben über Kupferoxyd verbrannt 0,0436 g H_2O und 0,1479 g CO_2. Der Rückstand an metallischem Silber betrug 0,0368 g.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3Ag$:	Gefunden:
C = 41,23	41,16
H = 5,15	4,95
Ag = 37,11	37,55
O = 16,40	—
99,98.	

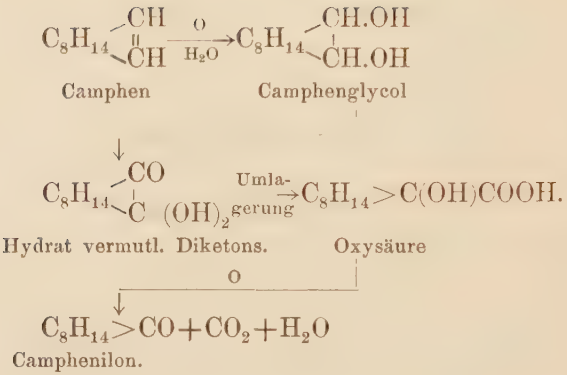
Die Darstellung der Oxycamphenilansäure [Camphenilolsäure] war von grossem Interesse, weil diese Säure identisch sein konnte mit der von Wagner[1]) durch Oxydation von Camphen mit Kaliumpermanganat erhaltenen Oxysäure. Stimmte sie mit dieser überein, so fand die oben (S. 76) angegebene Annahme der Umlagerung eine Stütze, weil Wagner ebenfalls bei der Bildung seiner Camphenylsäure eine Umlagerung annimmt. In der That stimmten die beiden Säuren in Bezug auf empirische Zusammensetzung, physikalische und chemische Eigenschaften überein und dürften als identisch angesehen werden.

Wagner erhielt bei der Oxydation von Camphen mit Kaliumpermanganat folgende Körper:

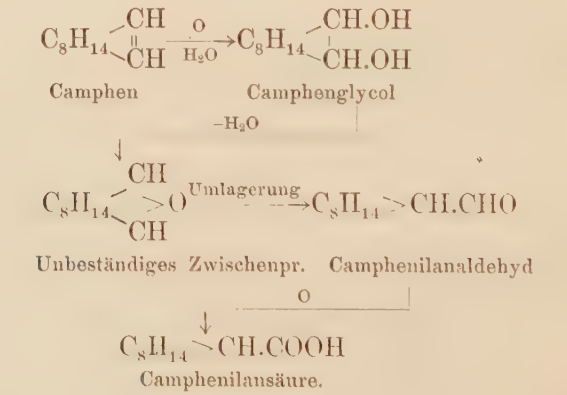
1) eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$, von ihm Camphen-Kamphersäure genannt,
2) Camphenglycol $C_{10}H_{18}O_2$,
3) die einbasische Oxysäure, von ihm Camphenylsäure benannt, und
4) in geringer Menge ein Keton $C_9H_{14}O$, welches mit dem durch Oxydation von Camphen mittelst Salpetersäure erhaltenen (S. 44) und von mir Camphenilon benannten Keton identisch sein dürfte.

Durch Oxydation des Glycols gewann Wagner wiederum das Keton und die Oxysäure, welche ihrerseits bei weiterer Oxydation mit Chromsäuregemisch[1]) wiederum das Keton lieferte, dieses also das Oxydationsendproduct bildete. Wagner formuliert seine Vorstellungen in folgender Weise:

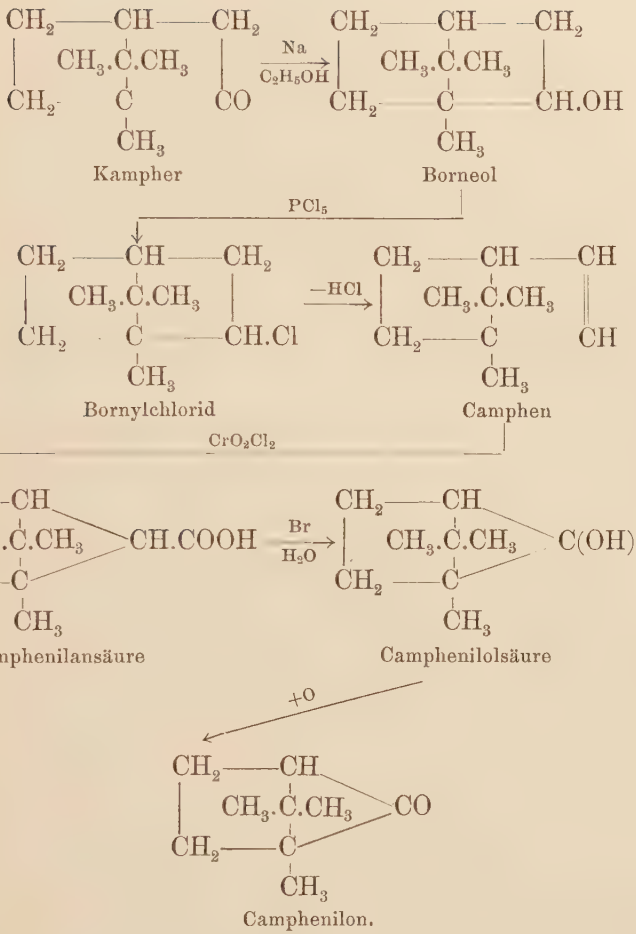
1) G. Wagner, Russ. Separatabdruck. Nov. 1895. Warschau.



Während also die Oxydation mit Kaliumpermanganat direkt zur Oxycamphenilansäure führt, geht dieselbe mit Chromylchlorid nicht so weit, sondern nur bis zum Aldehyd resp. zu der der Oxycamphenilansäure entsprechenden Camphenilansäure, nach folgenden Formeln:



Somit kann man vermittelst dieser Producte vom Kampher stufenweise zu seinem niedrigeren Ringhomologen gelangen:


Na
C2H5OH
Kampher
Borneol
PCl5
−HCl
Bornylchlorid
Camphen
CrO2Cl2
Br
H2O
Camphenilansäure
Camphenilolsäure
+O
Camphenilon.

Anhang.

Addition von Chlor und Brom an Camphen.

Von wichtiger Bedeutung für die Konstitution des Camphen war die Frage, ob dasselbe eine doppelte Bindung enthalte oder einen gesättigten Körper vorstelle.

Brühl[1]) kam auf Grund des chemischen wie auch namentlich des physikalischen Verhaltens des Camphens anfänglich zu der Vermutung, dass dasselbe keine Äthylenbindung enthalte. Später haben Brühl[2]) wie auch Wallach und Pulfrich[3]) durch Bestimmung des Brechungskoefficienten des Camphens einen Wert der Molekularrefraction erhalten, welcher mit dem berechneten Werte bei Annahme einer Doppelbindung im Camphen übereinstimmte, und halten das Camphen für einen ungesättigten Körper.

Wallach[4]) jedoch gelang es bei seinen Untersuchungen nicht, ein Dibromadditionsprodukt zu erhalten. Marsh und Gardner[5]) sprechen ihre Ansicht dahin aus, „dass das Camphen eine sehr beständige Substanz sei und ein gesättigter Körper zu sein scheine, der keine doppelten Bindungen enthalte, dass Camphen mit Brom keine additionelle, sondern eine substitutionelle Verbindung eingehe". Marsh und Gardner stützten sich auf ihre Untersuchungen[6]) über

1) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 21, 158.
2) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 25, 151 ff.
3) Ann. chem. 245, 210; 252, 136.
4) Ann. chem. 230, 235.
5) Journ. chem. Soc. 1896, [I], 47.
6) Journ. chem. Soc. 1891, [I] 652; 1894, 35; Chem. News. 67, 298.

Chlorphosphor und Sauerstoffphosphor-Verbindungen des Camphens, denen zufolge der Kohlenwasserstoff leicht Substitutionsprodukte, aber keine additionellen Verbindungen liefere. Zu derselben Ansicht kam Collie[1]) und sprach das Camphen für einen gesättigten Körper an.

Um diese Frage zu entscheiden, versuchte man unter Auswahl günstiger Bedingungen vielleicht doch zu Additionsprodukten zu gelangen. Da man das Camphendihalogenadditionsprodukt für einen sehr empfindlichen Körper hielt, der leicht in ein Substitutionsprodukt überginge, machte man sich folgende Bedingungen zur Vorschrift:

1. Im Dunkeln und bei möglichst niedriger Temperatur, und 2. in sehr verdünnten Lösungen bei Abschluss jeder Feuchtigkeit zu operieren.

4,08 g Camphen wurden in 200 ccm vollständig trockenen Schwefelkohlenstoff aufgelöst und diese Lösung in einer Kältemischung auf —18° abgekühlt. Hierzu liess man in kleinen Portionen und unter starkem Umrühren eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 4,5 g Brom in 450 ccm Schwefelkohlenstoff zufliessen. Dabei wurde der Zutritt von Feuchtigkeit möglichst vermieden, wie auch die Operation an einem dunkelen Orte vorgenommen. Auf jedesmaligen Zusatz von Bromlösung verschwand im Anfange die rote Farbe sofort, gegen Ende etwas träger, bis sie beim Verbrauch des letzten Restes stehen blieb. Nur gegen Ende des Versuches entwich eine kleine Menge Bromwasserstoff, jedoch in so geringem Maasse, dass nach einstündigem Stehen des Cylinders beim Öffnen kein Druck wahrzunehmen war. Nach Absaugen des grösseren Teiles

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1112.

des Schwefelkohlenstoffs überliess man den Rest im Exsiccator der freiwilligen Verdunstung. Bei einigen Versuchen schieden sich gelbe Krystalle aus der öligen Flüssigkeit ab, bei den meisten blieb ein öliger brauner Rückstand übrig. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die Analysen dieses Rohproduktes lieferten, wenn auch nicht scharf stimmende, so doch genügend aufklärende Zahlen, aus denen die Entstehung des Camphendibromids zweifellos ersichtlich wurde.

Man liess nun auch Chlor auf das Camphen einwirken und verwandte als indifferentes Verdünnungsmittel Tetrachlorkohlenstoff.

Diese Operation war umständlicher, da man einerseits die theoretisch berechneten Mengen Chlor nicht bequem zusetzen konnte, andererseits wegen der intensiveren Einwirkung des freien Halogens in sehr stark verdünnten Lösungen arbeiten musste.

13,6 g Camphen wurden in 500 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst und in diese auf —18° abgekühlte Lösung von Zeit zu Zeit ein schwacher, trockener Chlorstrom eingeleitet, dabei beständig umschüttelnd. Nach dreiviertelstündigem Einleiten entstieg der Lösung ein Chlorgeruch, worauf die Gaszufuhr eingestellt wurde. Nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum ging bei Behandlung des Rückstandes mit Wasserdämpfen ein öliger, zum Teil fester Körper über, während eine harte krystallinische Masse zurückblieb. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete reinweisse, kleine Krystalle.

Die Chlorbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2020 g Substanz gaben nach Carius 0,2760 g AgCl.

II. 0,1540 g Substanz gaben 0,2115 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}Cl_2$:	I	II
Cl=34,29	33,80	33,98.

Auf Grund dieser Untersuchungen, der Gewinnung von Halogenadditionsprodukten des Camphens dürfte das Vorhandensein einer doppelten Bindung endgültig bewiesen sein.

Es möge noch bemerkt werden, dass gerade zu der Zeit, wo diese speziellen Untersuchungen über die Additionsfähigkeit des Camphens ihren Abschluss fanden, Reychler [1]) seine Abhandlung über Camphendibromid veröffentlichte.

Schlussbetrachtungen.

Die Frage nach der Konstitution des Camphens steht im direkten Zusammenhange mit der Strukturfrage des Kamphers. Beide Körper sind eng mit einander verwandt. Wie das Camphen durch Oxydation mittelst Platinschwarz [2]), Chromsäure [3]) oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure [4]) leicht Kampher bildet, ebenso leicht lässt sich aus Kampher Borneol [5]) und aus diesem Camphen wiedergewinnen [6]). Somit zeigen beide Körper untereinander enge Beziehungen.

Wurden daher bei den Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur des Kamphers wichtige Thatsachen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 900.

2) Jahresb. für Chem. 1858, 441.

3) Compt. rend. 80, 1381.

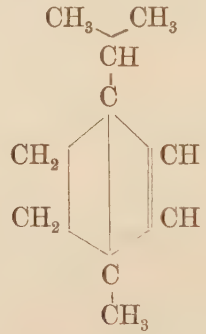
4) Ann. chem. 200, 341.

5) Ann. chem. 230, 225. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 16, 2730; 17, 1036; 22, 912; J. pr. Chem. N. F. 49, 12.

6) Ann. chem. 230, 239; 197, 96. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 916.

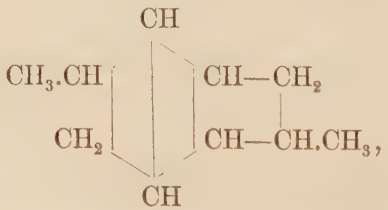
gewonnen, welche die Vorstellungen über seine Konstitution in andere Bahnen lenkten, so war dadurch auch eine Änderung der Camphenformel gegeben. Bisher sind für das Camphen mannigfaltige Formeln aufgestellt worden, von denen die älteren hier nur Erwähnung, die in neuester Zeit aufgestellten weitere Berücksichtigung finden mögen.

1. Der damaligen Bredt'schen Kampherformel [1]) entsprechend wurde zuerst von Wallach [2]) folgende Formel als möglich angenommen:



Brühl [3]) schloss sich später dieser Auffassung an.

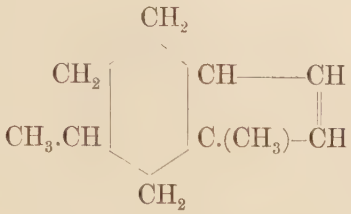
2. Collie [4]) formulierte seine Ansicht über die Konstitution des Camphens in der Weise:



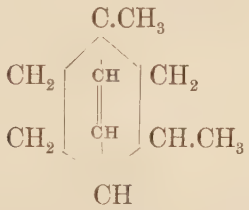
indem er dasselbe für einen gesättigten Körper hielt.

1) Ann. chem. 226, 261.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1555. Ann. chem. 230, 269.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 169.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges 25, 1112.

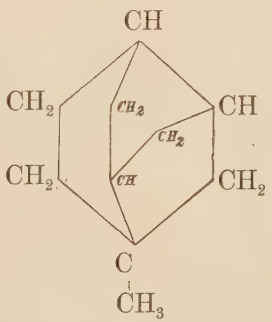
3. Armstrong[1]) stellte für das Camphen folgende Formel auf:



4. Bouveault[2]) hatte eine andere Vorstellung:

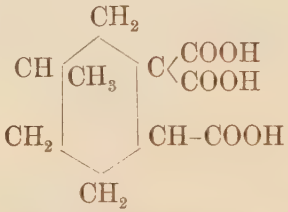


5. Mit der in neuerer Zeit von Marsh und Gardner aufgestellten Camphenformel[3]) lässt sich die Thatsache, die Additionsfähigkeit des Camphens, nicht vereinigen. Marsh und Gardner formulieren ihre Anschauung in folgender Weise:



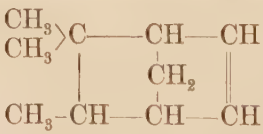
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1752.
2) Bull. soc. chim. **11**, 134.
3) Journ. chem. Soc. 1896, (I), 47.

Was weiterhin die Konstitution der Carboxyl-Apokamphersäure (S. 18) (Camphoylsäure von Marsh und Gardner) angeht, so leiten diese Forscher die Säure von einem Hexamethylenring ab, an welchem zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehend in Nachbarstellung zur dritten Carboxylgruppe sich befinden, dabei eine Methylgruppe im Ringe an Stelle eines Atom Wasserstoffes steht:



Ist es schon sehr schwierig, von obiger Camphenformel eine solche dreibasische Säure abzuleiten, so scheint es auch sehr unwahrscheinlich, dass unter Umwandlung der CH- und CH_2-gruppe in Carboxylgruppen die Methylgruppe bestehen bleiben soll. Ausserdem ist die Bildung der Apocamphansäure wegen der Nachbarstellung der beiden Carboxylgruppen unmöglich.

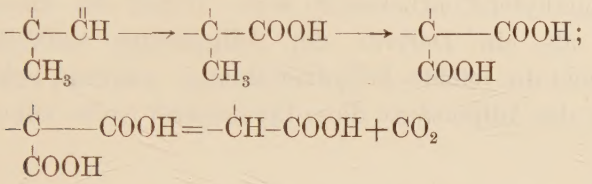
6. Nach der aus der Tiemannschen Kampherformel [1]) sich ergebenden Struktur für das Camphen ist die Bildung der dreibasischen Säure unmöglich:



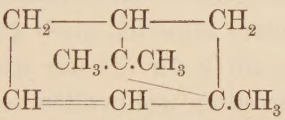
Die dritte Carboxylgruppe muss nämlich aus einer Methylgruppe hervorgehen, welche an ein solches

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1090.

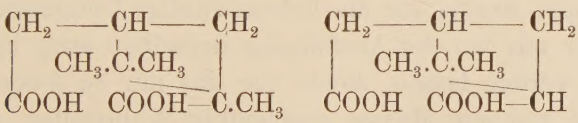
Kohlenstoffatom gebunden ist, das schon mit einer Carboxylgruppe in Bindung steht, resp. mit einer leicht in Carboxyl übergehenden Gruppe. Die Säure spaltet leicht Kohlensäureanhydrid ab und geht in zwei isomere zweibasische Säuren resp. in das Anhydrid der cis-Modifikation über.



7. Mit der in neuester Zeit von Wagner[1]) aufgestellten Camphenformel, die sich ebenso wie die vorher angeführte Tiemannsche von einer modifizierten Bredtschen Kampherformel ableitet, lassen sich die gefundenen Thatsachen nicht in einfacher Weise vereinbaren. Wagner giebt seiner Formel folgenden Ausdruck:



Demnach müsste die Apokamphersäure (ebenso wie die Kamphersäure) eine Tetramethylendicarbonsäure und gleichzeitig eine Adipinsäure sein:



Kamphersäure Apokamphersäure.

Stohmann wie auch Kleber[2]) haben auf thermo-

1) G. Wagner, Russ. Separatabdruck. Warschau, Nov. 1895.
2) Journ. f. prakt. Chem. 45, 497.

chemischem Wege nachgewiesen, dass die Kamphersäure kein Derivat der Tetramethylendicarbonsäure sein kann, und dass sie sich nur von einem fünf oder sechs Methylene enthaltenden Ringe ableiten lässt. Gemäss der thermochemischen Untersuchung der Apokamphersäure (S. 20) dürfte diese ebenfalls keine Tetramethylendicarbonsäure sein. Gegen die Annahme, sie als ein Derivat der Adipinsäure aufzufassen, spricht die leichte Anhydridbildung, während bekanntlich der Adipinsäure diese Eigenschaft nicht zukommt.

Die vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Bonn im Wintersemester 1895/96 begonnen und zu Schluss des Wintersemesters 1896/97 bendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, allen meinen hochverehrten Lehrern meinen innigsten Dank auszusprechen. Besonders fühle ich mich gedrungen, Herrn Prof. Dr. R. Anschütz für die mir stets mit so grosser Bereitwilligkeit erteilten wohlwollenden Ratschläge und Belehrungen meinen verbindlichsten Dank zu sagen. — Vor allem spreche ich Herrn Prof. Dr. J. Bredt, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben stets hat zu Teil werden lassen, sowie für das mir zu jeder Zeit in so reichem Maasse geschenkte Wohlwollen nochmals an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.